Band 147 Juni 1956 Heft 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
JUL 31 '56

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

**F. HORST MÜLLER** MARBURG/LAHN
**JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

**Originalarbeiten**

*Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem*
Orthmann, H. J. und K. Ueberreiter, Temperaturleitfähigkeit von glasigem Selen (mit 3 Abb. und 2 Tab.) . . . . . 129

*Aus dem Silikose-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen*
Stöber, Werner, Über die Löslichkeit und das Lösungsgleichgewicht von Kieselsäuren (mit 3 Abb.) . . . . . 131

*Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen*
Haase, R., Zur Theorie der Diffusion und Sedimentation in binären Nichtelektrolytlösungen . . . . . 141

*From the Chemistry Department Lucknow University, Lucknow (India)*
Mukerjee, L. N. and S. N. Srivastava, Finely divided Solids as Emulsifiers – Part I (with 1 figure and 4 tables) . . . 146

**Wissenschaftliche Kurzberichte**

*Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover*
Bielstein, Georg und Walter Scheele, Über den Reaktionsmechanismus der Vulkanisation von Poly-1,5-Dienen, insbesondere Naturkautschuk, durch Thiuramdisulfide . . . . . 152

*Aus dem Versuchsstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. in Wiesbaden-Dotzheim*
Weber, Richard, Zur Erklärung einer Dichte-Diskrepanz im Falle der Millonschen Base . . . . . 155

*Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt*
Hellwege, K. H., R. Kaiser, K. Kuphal, Kristallinität und mechanische Dämpfung von Polyäthylen (mit 1 Abb.) . . . 155

**Tagungsberichte**

Eichborn, Joh.-Ludw. von (Essen/Ruhr), Zweiter Aerosol-Kongreß, Münster i. W. vom 5.–7. Okt. 1955 . . . . . 156

Ühlein, E. (Frankfurt a. M.), Bericht über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Frankfurt a. M.-Höchst vom 24.–26. Nov. 1955, über Probleme des Molgewichts und der Reaktionskinetik bei Hochpolymeren. . . . . 161

**Buchbesprechungen** . . . . . 162

**Zur Besprechung eingegangene Bücher** . . 165

**Referate** . . . . . 166

**Autorenregister** . . . . . 181

**Sachregister** . . . . . 190

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 8 Abbildungen und 6 Tabellen

## Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
**Berichte, Sammelreferate** und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
**Patentberichte** an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
**Rezensionsexemplare** und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

## Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 147 Juni 1956 Heft 3

*Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem*

# Temperaturleitfähigkeit von glasigem Selen

*Von H. J. Orthmann und K. Ueberreiter*

*Mit 3 Abbildungen und 2 Tabellen* (Eingegangen am 14. November 1955)

## *I. Einleitung*

Die Temperaturleitfähigkeit einer Substanz kann als Meßgröße der zwischenmolekularen Kopplung der Moleküle aufgefaßt werden. Sie spricht deshalb auf Störungen der molekularen Ordnung, Verunreinigungen und Umwandlungen sehr empfindlich an, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde (1), (2), (3), (4). Qualitativ bestimmte Tammann (5) im Einfriergebiet der niedrigmolekularen Gläser Salicin, Kolophonium und Selen eine der Temperaturleitfähigkeit entsprechende Meßgröße. Es war deshalb von Interesse, die Messungen am Selen nach der neu ausgearbeiteten Methodik (1), (2) zu wiederholen und zu vergleichen, ob die Temperaturleitfähigkeit in ihrem Verlauf mit der Meßgröße Tammanns übereinstimmt.

## *II. Meßergebnisse*

### *Temperaturleitfähigkeit a*

Die Temperaturleitfähigkeit des Selens (Merck, reinst) wurde nach der in einer früheren Arbeit (1) ausgearbeiteten und später (2) verbesserten Methode gemessen. Das Temperaturintervall jeder Messung betrug 3°. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1 dargestellt. Der mittlere Fehler jeder Messung beträgt $\pm 0{,}03 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$. Die Temperaturleitfähigkeit verläuft unterhalb der Einfriertemperatur des Selens $T_g = 30°$ C angenähert linear, fällt dann im Einfriergebiet ab, um oberhalb $T_g$ wieder linear zu werden. Ein geringer Abfall von $a$ dicht unterhalb $T_g$ bei 25° C ist gestrichelt eingezeichnet. Man muß nämlich bedenken, daß in diesem Bereich Nachwirkungserscheinungen besonders stark sind. Dadurch können solche Abweichungen von nur des Dreifachen des mittleren Fehlers bei Messungen, die mit einem Temperaturintervall arbeiten, leicht auftreten. Von Tam-

Tabelle 1
Temperaturleitfähigkeit $a$ glasigen Selens von — 20° bis + 50° C

| Temperatur ° C | ° K | Temperaturleitfähigkeit $a$ cm²/sec |
|---|---|---|
| —20 | 253 | $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ |
| —10 | 263 | $1{,}39 \cdot 10^{-3}$ |
| 0 | 273 | $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ |
| 10 | 283 | $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ |
| 15 | 288 | $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ |
| 22 | 295 | $1{,}49 \cdot 10^{-3}$ |
| 24 | 297 | $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ |
| 26 | 299 | $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ |
| 28 | 301 | $1{,}46 \cdot 10^{-3}$ |
| 31 | 304 | $1{,}38 \cdot 10^{-3}$ |
| 33 | 306 | $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ |
| 34 | 307 | $1{,}18 \cdot 10^{-3}$ |
| 37 | 310 | $1{,}07 \cdot 10^{-3}$ |
| 38 | 311 | $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ |
| 39 | 312 | $0{,}98 \cdot 10^{-3}$ |
| 41 | 314 | $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ |
| 43 | 316 | $1{,}01 \cdot 10^{-3}$ |
| 45 | 318 | $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ |
| 48 | 321 | $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ |
| 52 | 325 | $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ |

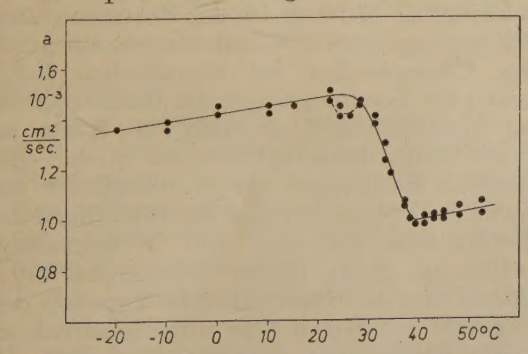



Abb. 1. Temperaturleitfähigkeit $a$ von glasigem Selen

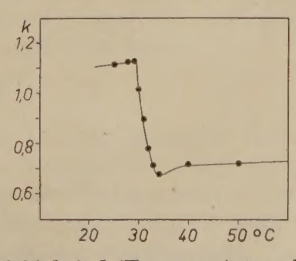



Abb. 2. Leitfähigkeit $k$ (Tammann) von glasigem Selen

mann (5) ist statt $a$ eine empirische Größe $k$ bestimmt worden, die in Abb. 2 dargestellt ist. Die Kurven sind einander ähnlich, eine Umrechnung der Werte von Tammann ist jedoch nicht möglich, da die hierzu notwendigen Daten fehlen.

*Wärmeleitfähigkeit $\lambda$*

Definitionsgemäß ist die Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ mit der Temperaturleitfähigkeit $a$ durch die Gleichung verknüpft:

$$\lambda = a \cdot \frac{c_p}{v_{sp}}$$

$c_p$ = spez. Wärme, $v_{sp}$ = spez. Volumen.

Sind also $a$, $c_p$ und $v_{sp}$ bekannt, so läßt sich aus ihnen die Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ errechnen. In der Tab. 2 sind diese Werte zusammengestellt und in Abb. 3 die entsprechende Kurve aufgezeichnet. Die hierfür notwendigen Werte des spezifischen Volumens wurden dilatometrisch (6) bestimmt. Die Werte von $c_p$ wurden der Arbeit von Tammann entnommen.

Tabelle 2
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ glasigen Selens von 0° bis + 50° C

| Temperatur °C | $a$ | $c_p$ | $v_{sp}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ | 0,070 | 0,2321 | 4,29 |
| 5 | $1{,}44 \cdot 10^{-3}$ | 0,072 | 0,2323 | 4,46 |
| 10 | $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ | 0,073 | 0,2324 | 4,56 |
| 15 | $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ | 0,075 | 0,2326 | 4,74 |
| 20 | $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ | 0,077 | 0,2327 | 4,90 |
| 22 | $1{,}49 \cdot 10^{-3}$ | 0,078 | 0,2327 | 4,99 |
| 24 | $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ | 0,078 | 0,2328 | 4,80 |
| 26 | $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ | 0,078 | 0,2328 | 4,76 |
| 28 | $1{,}46 \cdot 10^{-3}$ | 0,080 | 0,2329 | 5,02 |
| 30 | $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ | 0,130 | 0,2332 | 7,92 |
| 33 | $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ | 0,126 | 0,2333 | 6,74 |
| 35 | $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ | 0,128 | 0,2334 | 6,31 |
| 37 | $1{,}07 \cdot 10^{-3}$ | 0,129 | 0,2336 | 5,91 |
| 40 | $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ | 0,130 | 0,2338 | 5,56 |
| 45 | $1{,}02 \cdot 10^{-3}$ | 0,133 | 0,2341 | 5,80 |
| 50 | $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ | 0,135 | 0,2345 | 5,93 |

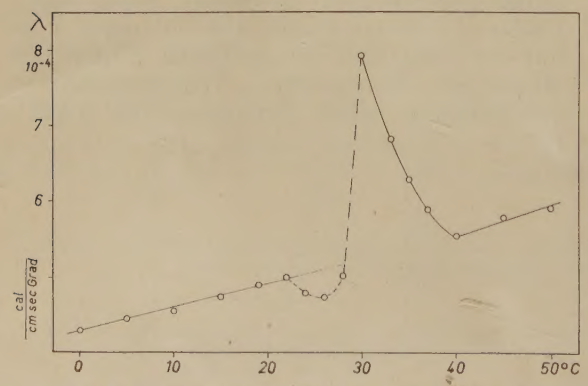


Abb. 3. Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ von glasigem Selen

Die $\lambda$-$T$-Kurve zeigt im Einfrierbereich ein steiles Maximum, während sie unter- und oberhalb $T_g$ linear verläuft. Berücksichtigt man bei der Errechnung der $\lambda$-Werte die ungewisse Voreinfriererscheinung der Temperaturleitfähigkeit, so erhält man zwischen 22 und 27° C ein kleines Minimum, das ebenfalls gestrichelt eingezeichnet ist.

## *III. Deutung der Ergebnisse*

Glasiges Selen ist eine anorganische, hochpolymere Substanz. Ihre Atome sind genau wie im Kristall zu langen, schraubenförmigen Ketten zusammengefügt. Wie röntgenographische Untersuchungen (7) gezeigt haben, besteht der Unterschied zwischen dem Kristall und dem Glas darin, daß im Glas die Ketten nicht einander parallel geordnet, sondern leicht gegeneinander verbogen sind. Es ist noch strittig, ob die Ketten freie Endgruppen besitzen oder lange, endgruppenfreie Ringe sind (8). Die Bildung des Polymeren in der erstarrenden Schmelze geschieht durch eine „Abkühlungspolymerisation" (9), (13), oberhalb seines Schmelzpunktes ist flüssiges Selen oligomer.

Unterhalb der Einfriertemperatur $T_g$ führt das polymere Molekül eine praktisch linear polarisierte transversale Schwingung aus (2), (10). Die spezifischen Wärmen des kristallinen und glasigen Selens sind fast gleich (11). Das Glas befindet sich im Zustande des Festkörpers. Oberhalb $T_g$ ist eine amorphe polymere Substanz im Zustande einer „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" (12), weil die Einheiten des Polymeren zu Drillschwingungen angeregt sind (2). Dementsprechend steigt die spezifische Wärme des polymeren Selens, wie die Messungen von Tammann (5) und Borelius (11) zeigen. Im Bereich der Einfriertemperatur werden also sowohl bei Polymeren, deren Ketten hauptvalenzmäßig verknüpft sind, als auch bei „Gläsern", deren Polymere „Thermogele" sind (13), die Ketten zu Drillschwingungen angeregt. In den Schwingungsbäuchen ist die Beanspruchung der gegenseitigen Atombindungen am größten. Überschreitet bei thermischen Polymeren die Torsionsenergie die Bindungskraft der Kettenglieder, so reißt die Kette an dieser Stelle; denn im Gegensatz zu den chemischen Bindungen der Kettenglieder der normalen Polymeren sind die Bindungen der thermischen Polymere nur Nebenvalenzkräfte. Im Selen, einem thermischen Polymeren, sind die Bindungskräfte zwischen den Gliedern der Kette also nur Nebenvalenzkräfte. Sie sind etwa sechsmal so groß wie die

zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Ketten (14). Ein Kettenabbau tritt bei Polymeren mit chemischer Verknüpfung der Kettenglieder erst bei sehr hohen Temperaturen ein. Sie haben deshalb ein ausgedehntes Zustandsgebiet der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur". Bei Polymeren mit Nebenvalenzverknüpfung der Kettenglieder beginnt hingegen der Kettenabbau schon dicht oberhalb der Einfriertemperatur.

Den Bindungskräften entsprechend ist nun längs der Kette die Temperaturleitfähigkeit sehr gut, zwischen den Ketten schlechter. Ein Kettenabbau erniedrigt daher den gut leitenden Anteil zusätzlich zu der Leitfähigkeitsverringerung infolge des Beginnes der Drillschwingungen oberhalb $T_g$. Die gesamte Temperaturleitfähigkeit eines thermischen Polymeren nimmt daher im Einfrierbereich stärker ab als die eines Hauptvalenzpolymeren.

Die Kurve der Wärmeleitfähigkeit des glasigen Selens besitzt, wie die aller Gläser, einen positiven Temperaturkoeffizienten. Tritt eine Substanz als Glas und als Kristall auf, wie z. B. Quarz, so sind beide $\lambda$-$T$-Kurven zueinander geneigt und münden wahrscheinlich im Schmelzpunkt ineinander (15). Ferner besitzen sie alle das $\lambda$-Maximum an der Einfriertemperatur, wie u. a. die Messungen an Polystyrolen (2), (3), (4), Salicin und Kolophonium (5), an glasigem Propylenglykol (16) und glasiger Glukose (17) zeigen. Das Maximum kommt dadurch zustande, daß die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = \frac{a \cdot c}{v}$ ist und im Einfriergebiet die spezifische Wärme zunächst stärker zunimmt, als die Temperaturleitfähigkeit abnimmt.

*Zusammenfassung*

Die Temperaturleitfähigkeit $a$ von glasigem Selen wird im Bereich von — 20° bis + 50° C gemessen.

Nach der Formel $\lambda = \frac{a \cdot c}{v}$ wird die Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ für den Intervall 0° bis + 50° C berechnet.

Die Abnahme der Temperaturleitfähigkeit im Einfriergebiet wird durch die Verringerung der zwischenmolekularen Kopplung infolge der Anregung der Drillschwingungen der Kettenmoleküle und ihrer anschließenden thermischen Depolymerisation erklärt.

*Schrifttum*

1) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Z. Naturforsch. **5a**, 101 (1950).
2) Ueberreiter, K. und S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).
3) Ueberreiter, K. und E. Otto, Z. Naturforsch. **8a**, 664 (1953).
4) Ueberreiter, K. und S. Nens, Kolloid-Z. **133**, 26 (1953).
5) Tammann, G. und H. E. v. Gronow, Z. anorg. allg. Chemie **192**, 193 (1930).
6) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Glas und Vakuum **2**, 218 (1953).
7) Prins, J. A. und W. Dekayer, Physica **4**, 900 (1937).
8) Krebs, H., Z. anorg. allg. Chemie **265**, 156 (1951).
9) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **123**, 84 (1951).
10) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **132**, 61 (1953).
11) Borelius, G. und K. A. Paulson, Ark. Mat. Astr. Fys. **A 33**, 1 (1946).
12) Ueberreiter, K., Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).
13) Ueberreiter, K., Ang. Chemie **65**, 121 (1953).
14) Stranski, I. N., Kaishew und Krastanow, Z. Krist. **88**, 329 (1934).
15) Eucken, A., Ann. der Physik **34**, 185 (1911).
16) Parks, G. S. und H. Huffmann, J. Phys. Chem. **31**, 1842 (1927).
17) Green, E. S. und J. Parks, J. Chem. Phys. **9**, 262 (1941).

*Aus dem Silikose-Labor der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Göttingen*

# Über die Löslichkeit und das Lösungsgleichgewicht von Kieselsäuren

*Von Werner Stöber*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 24. November 1955)

## *Einleitung*

Die experimentelle Bestimmung der Löslichkeit des Siliziumdioxyds in verschiedenen Flüssigkeiten begegnet, gleichgültig von welcher seiner festen Modifikationen man ausgeht, erheblichen Schwierigkeiten. Dies liegt in der Hauptsache daran, daß

1. die Lösungsgeschwindigkeit aller festen $SiO_2$-Phasen, abgesehen von frisch gefälltem Kieselsäuregel, ungewöhnlich niedrig ist und daher eine echte Gleichgewichtseinstellung innerhalb normaler Meßzeiten nicht eintreten kann,

und daß

2. die in Lösung gehende Kieselsäure eine starke Neigung zur Polykondensation hat, welche die Gleichgewichtseinstellung vom experimentellen Standpunkt aus sehr unübersichtlich werden läßt.

Aus diesen Gründen befassen sich die wenigsten der zahlreichen Arbeiten über die Löslichkeit der Kieselsäure mit echten Gleichgewichtsuntersuchungen. Die überwiegende Mehrzahl der Autoren beschränkt sich vielmehr auf eine Angabe der unter vorgegebenen Bedingungen erreichten Konzentration an molybdataktiver Kieselsäure, welche etwa der Konzentration der Monokieselsäure entspricht. Zuweilen bestimmt man daneben die gesamte in Lösung befindliche Kieselsäure durch einen Aufschluß der Polykondensate mit Flußsäure oder Soda. Da jedoch in der Lösung alle Polykondensate der Kieselsäure bis hinauf zu kolloiden Größenordnungen auftreten können, wird unter Umständen die Grenze zwischen „Bodenkörper" und gelöster Form unscharf und das Untersuchungsergebnis hängt von der Methode ab, nach der Lösung und Bodenkörper getrennt wurden.

Die auf diese Weise bestimmten „Löslichkeiten" sind deshalb im allgemeinen nicht nur, wie bei rasch sich einstellenden Lösungsgleichgewichten gewöhnlicher Säuren, vom $p_H$-Wert und der Temperatur abhängig, sondern auch noch von der Oberflächengröße und damit von der Korngröße des Bodenkörpers, seiner Modifikation und Reinheit, seiner Menge relativ zum Lösungsmittel, den Lösungsgenossen und der Versuchszeit. Ihre Bedeutung erlangen diese Ergebnisse jedoch erst bei Untersuchungen, die auf die Erforschung der Geschwindigkeit des Lösungsvorganges abzielen, und sollten daher nicht zu dem Fehlschluß verleiten, daß eine niedrigere Lösungsgeschwindigkeit auch mit einer Erniedrigung der Löslichkeit verbunden ist.

Aus theoretischen Erwägungen ist vielmehr zu erwarten, daß die Löslichkeit der Kieselsäure und ihr Polykondensationsgleichgewicht unabhängig von der in Lösung gebrachten Modifikation des Siliziumdioxyds sind. Als Besonderheit gegenüber normalen Lösungsgleichgewichten kommt hier allerdings bei genauerer Betrachtung hinzu, daß mit Ausnahme von frisch gefälltem Kieselsäuregel die verschiedenen $SiO_2$-Modifikationen selbst nicht am Gleichgewicht teilnehmen, da ihr Auflösungsvorgang irreversibel ist, während an einem Gleichgewicht nur reversible Prozesse beteiligt sein können. Zu diesen gehören zwar die Kondensations- und Hydrolyseprozesse der Kieselsäure und ihrer Polykondensate, nicht aber z. B. die Auflösung des Quarzes im Wasser; denn sonst müßte ein in eine gesättigte Kieselsäurelösung eingebrachter Quarzkristall beim Eindampfen wachsen. Das ist unter normalen Bedingungen jedoch nicht zu beobachten. Als reversibel an der Gleichgewichtseinstellung teilnehmender „Bodenkörper" kommt daher also nur das Kieselsäuregel in Frage. Alle anderen $SiO_2$-Modifikationen lösen sich im Prinzip – auch bei bereits eingestelltem Lösungsgleichgewicht der Kieselsäuren – im Laufe der Zeit vollständig auf, wobei sie dann von den untersten Kieselsäurekondensaten her am Gleichgewicht teilnehmen und so letztlich bei der Überschreitung des Lösungsgleichgewichts zur Bodenkörperbildung in Form von Kieselsäuregel führen.

Die theoretischen Aspekte dieses Gleichgewichts zwischen der Kieselsäure, ihren Polykondensaten und dem Kieselsäuregel sollen nun im folgenden näher untersucht werden.

*Das Polykondensationsgleichgewicht der Kieselsäuren*

In wäßrigen Lösungen unterliegt die Kieselsäure einem Dissoziationsgleichgewicht in der Form

$$\frac{[H^+]\,[SiO(OH)_3^-]}{[Si(OH)_4]} = {}^1K_{diss}, \qquad [1]$$

wobei auch noch höhere Dissoziationsstufen mit

$$\frac{[H^+]\,[SiO_2(OH)_2^{--}]}{[SiO(OH)_3^-]} = {}^2K_{diss} \qquad [2]$$

usw. auftreten. Die Dissoziationskonstanten sind verschiedentlich bestimmt worden, so z. B. von Flint, McMurdie und Wells (1) zu

$${}^1K_{diss} = 2{,}2 \cdot 10^{-10} \qquad {}^2K_{diss} = 2{,}0 \cdot 10^{-12}$$
$${}^3K_{diss} = 1 \cdot 10^{-12} \qquad {}^4K_{diss} = 1 \cdot 10^{-12}$$

und von Roller und Ervin (2) zu

$${}^1K_{diss} = 10^{-9{,}8} \qquad {}^2K_{diss} = 10^{-12{,}4},$$

sie sind jedoch wegen der aus dem folgenden erklärbaren experimentellen Schwierigkeiten nur in der Größenordnung richtig. Für die am Gleichgewicht beteiligte Monokieselsäure gibt es nämlich keine Sättigungskonzentration in dem Sinne, daß bei deren Überschreitung undissoziierte Kieselsäure aus der Lösung ausfällt. Wegen der bekannten Polykondensationsneigung steht vielmehr die Monokieselsäure mit den Polykieselsäuren in einem Polykondensationsgleichgewicht, dessen unterste Stufe durch die Gleichung

$$\frac{[Si(OH)_4]^2}{[H_6Si_2O_7]\,[H_2O]} = {}^1K'_{pol} \qquad [3]$$

oder, da die Wasserkonzentration praktisch konstant ist, durch

$$\frac{[Si(OH)_4]^2}{[H_6Si_2O_7]} = {}^1K_{pol} \qquad [4]$$

wiedergegeben wird, wobei die gebildete Dikieselsäure wiederum einem Dissoziationsgleichgewicht unterliegt.

Mit der Anzahl der vorhandenen verschiedenen Polykondensate ergibt sich nun eine exponentiell wachsende Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten zu weiteren Kondensationen, für deren jede eine ähnliche Gleichgewichtsbeziehung gilt. Da die Kondensationsneigung aus energetischen Gründen jedoch um so größer ist, je mehr Hydroxylgruppen an einem Siliziumatom vorhanden sind, fallen offenbar diejenigen Reaktionen besonders ins Gewicht, an denen die Monokieselsäure beteiligt ist. Aus demselben Grunde wird man bei der Polykondensation der Kieselsäure jedenfalls bei normalen Temperaturen überwiegend eine Bildung von Fadenstrukturen oder allenfalls verzweigten Ketten erwarten können.

Die Gleichgewichte unter Beteiligung der Monokieselsäure lassen sich aber formal leicht angeben. Setzt man nämlich

$$H_{2n+2}\,Si_n\,O_{3n+1} = y_n,$$

so gilt allgemein

$$\frac{y_{n-1}\,y_1}{y_n} = {}^{n-1}K_{pol} \qquad [5]$$

für $n \geqq 2$.

Mit dem Fortschreiten des Polykondensationsprozesses, der auch das Gebiet der kolloiden Lösungen umfassen wird, stellt sich nun aber schließlich ein Zustand ein, bei dem durch eine weitere Steigerung der Konzentration eine Gelbildung einsetzt, d. h. bei dem die höchsten Polykondensate auszufallen beginnen bzw. am Lösungsgleichgewicht nicht mehr teilnehmen.

Dies sei bei dem Polykondensationsgrad $m$ der Fall. Dann existiert für die Polykieselsäure $H_{2m+2}\,Si_m\,O_{3m+1}$ offenbar eine Sättigungskonzentration $c_{sm}$, und es gilt über dem ausgefallenen „Bodenkörper"

$$\frac{y_{m-1}\,y_1}{c_{sm}} = {}^{m-1}K_{pol}. \qquad [6]$$

Daher wird auch das Gleichgewicht

$$\frac{y_{m-2}\,y_1}{y_{m-1}} = {}^{m-2}K_{pol}$$

ausdrückbar durch

$$y_{m-2}\,y_1^2 = c_{sm}\,{}^{m-2}K_{pol}\,{}^{m-1}K_{pol}$$

und durch weitere Rekursion schließlich auch

$$y_1^m = c_{sm}\,{}^1K_{pol}\,{}^2K_{pol}\cdots\cdots{}^{m-1}K_{pol} = c_{sm}\prod_{i=1}^{m-1}{}^iK_{pol}, \qquad [7]$$

woraus

$${}^gy_1 = c_{sm}^{1/m}\prod_{i=1}^{m-1}{}^iK_{pol}^{1/m} \qquad [8]$$

wird, welches die Grenzkonzentration der Monokieselsäure über dem gelförmigen „Bodenkörper" ist.

Mit Hilfe dieses Wertes lassen sich aus den Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Polykondensationsstufen nun auch die Grenzkonzentrationen aller übrigen Polykondensate errechnen, für welche man

$${}^gy_n = \frac{{}^gy_1^n}{\prod_{i=1}^{n-1}{}^iK_{pol}}$$

oder

$${}^gy_n = c_{sm}^{n/m}\prod_{i=1}^{m-1}{}^iK_{pol}^{n/m}\prod_{i=1}^{n-1}{}^iK_{pol}^{-1} \qquad [9]$$

mit $n \leq m$ findet.

Nun ist aber $m$ eine Zahl, die nach Baumann (3) mit Sicherheit von der Größenordnung $10^4$ ist, und da selbst bei vorsichtigster Abschätzung sicher $1 > c_{sm} > 10^{-100}$ gilt, so wird man für nicht allzu große Werte $n \ll m$ auch mit guter Näherung $c_{sm}^{n/m} = 1$ setzen dürfen. Trotz der gleichen Potenz des ersten symbolisierten Produkts in Gleichung [9] ist für dieses eine gleiche Abschätzung allerdings nicht ohne weiteres möglich, da hier mit $m$ auch die Anzahl der Faktoren wächst.

Damit erhält man also für nicht zu große Polykondensationsgrade $n$ die allgemeine Beziehung für die Grenzkonzentration

$${}^gy_n = \prod_{i=1}^{m-1}{}^iK_{pol}^{n/m}\prod_{i=1}^{n-1}{}^iK_{pol}^{-1}. \qquad [10]$$

Wegen des Wegfalls von $c_{sm}$ gegenüber Gleichung [9] bedeutet das aber nichts anderes, als daß sich die Grenzkonzentrationen der unteren Polykondensationsstufen $n \ll m$ auch dann einstellen, wenn die großen Polykondensate, d. h. die Kolloidpartikeln ihre Grenzkonzentrationen nicht erreichen.

Da nun bei allen Polykondensationen derselbe chemische Vorgang abläuft, kann man, abgesehen von den untersten $k$ Polykondensationsstufen, bei denen die Kettenlänge der Kondensate noch eine Rolle spielen mag, in erster Näherung annehmen, daß alle Gleichgewichtskonstanten ${}^nK_{pol}$ mit $n > k$ denselben Wert $\overline{K}_{pol}$ haben. Dann erhält man aus Gleichung [9] für $k < n \ll m$

$${}^gy_n = c_{sm}^{\frac{n}{m}}\prod_{i=1}^{k-1}{}^iK_{pol}^{\frac{n}{m}}\,\overline{K}_{pol}^{\frac{n(m-k)}{m}}\prod_{i=1}^{k-1}{}^iK_{pol}^{-1}\,\overline{K}_{pol}^{k-n}$$

$$= c_{sm}^{\frac{n}{m}}\prod_{i=1}^{k-1}{}^iK_{pol}^{\frac{n}{m}-1}\,\overline{K}_{pol}^{k\left(1-\frac{n}{m}\right)},$$

woraus wegen $k, n \ll m$

$${}^gy_n = \prod_{i=1}^{k-1}{}^iK_{pol}^{-1}\,\overline{K}_{pol}^{k} \qquad [11]$$

wird. Das bedeutet, daß die Polykondensationsstufen im mittleren Bereich $k < n \ll m$, der etwa dem Gebiet der kleinen Kolloidpartikeln entspricht, alle dieselbe Grenzkonzentration aufweisen.

Für $n < k \ll m$ errechnet sich nach der Einführung von $\overline{K}_{pol}$ aus Gleichung [9]

$$ {}^{g}y_n = c_{sm}^{\overline{m}} \prod_{i=1}^{n-1} {}^{i}K_{pol}^{\overline{m}} \prod_{i=n}^{k-1} {}^{i}K_{pol}^{\overline{m}-1} \, {}^{n}K_{pol}^{\overline{m}} \, \overline{K}_{pol}^{\frac{n(m-k)}{m}} $$

und wieder wegen $n, k \ll m$

$$ {}^{g}y_n = \prod_{i=1}^{n-1} {}^{i}K_{pol}^{-1} \, \overline{K}_{pol}^{n} \qquad [12] $$

als Grenzkonzentration der untersten Polykondensationsstufen $n < k$, welche etwa dem molekulardispersen Gebiet entsprechen dürften. Dann gilt dort auch

$$ \frac{{}^{g}y_n}{{}^{g}y_{n+1}} = \frac{{}^{n}K_{pol}}{\overline{K}_{pol}} , $$

und da aus weiter unten noch einmal aufgegriffenen energetischen Erwägungen sicher

$$ {}^{1}K_{pol} > {}^{2}K_{pol} > \cdots\cdots\cdots > {}^{k}K_{pol} \geq \overline{K}_{pol} $$

gilt, ergibt sich auch

$$ {}^{g}y_1 > {}^{g}y_2 > \cdots\cdots\cdots > {}^{g}y_k \geq {}^{g}y_{n>k} . $$

Die Grenzkonzentrationen nehmen also mit zunehmendem Polykondensationsgrad ab.

Im unteren Polykondensationsbereich sei nun die Polykondensationsstufe $n_1 < k$ mit der Konzentration

$$ {}^{v}y_{n_1} = x \, {}^{g}y_{n_1} $$

mit $0 < x \leq 1$ vorhanden. Dann ist für $n < n_1$ auch

$$ y_n = {}^{v}y_{n_1}^{n/n_1} \prod_{i=1}^{n_1-1} {}^{i}K_{pol}^{n/n_1} \prod_{i=1}^{n-1} {}^{i}K_{pol}^{-1} $$

und wegen Gleichung [12] gilt auch

$$ y_n = x^{n/n_1} \prod_{i=1}^{n_1-1} {}^{i}K_{pol}^{-n/n_1} \, \overline{K}_{pol}^{nn_1/n_1} \prod_{i=1}^{n_1-1} {}^{i}K_{pol}^{n/n_1} \prod_{i=1}^{n-1} {}^{i}K_{pol}^{-1} $$

$$ = x^{n/n_1} \prod_{i=1}^{n-1} {}^{i}K_{pol}^{-1} \, \overline{K}_{pol}^{n} $$

und man erhält

$$ \frac{y_n}{{}^{g}y_n} = x^{n/n_1} . $$

Ist speziell $n = 1$, $n_1 = 10$ und $x = 0{,}1$, so wird $y_n / {}^{g}y_n \approx 0{,}8$. Das heißt, wenn die Kieselsäure vom Polykondensationgrad 10 erst 10% ihrer Grenzkonzentration erreicht hat, welche ja bereits niedriger liegt als die Grenzkonzentration der Monokieselsäure, so hat diese trotzdem bereits etwa 80% ihrer Grenzkonzentration erreicht.

Damit ist das Gleichgewichtsverhalten der Polykondensation der Kieselsäure, soweit man es vom formalen thermodynamischen Standpunkt aus erfassen kann, umrissen. Es stellen sich für jede Kondensationsstufe bestimmte Grenzkonzentrationen ein, die anfangs mit wachsendem Polykondensationsgrad kleiner werden, im mittleren Bereich, d. h. etwa im Gebiet kleiner Kolloidpartikeln praktisch alle die gleiche Größe haben und erst bei höheren Polykondensationsstufen, d. h. größeren Kolloidpartikeln, weiter abfallen. Dabei stellen sich die Grenzkonzentrationen der untersten Stufen am schnellsten ein. Über ihre Höhe kann ohne Kenntnis der ${}^{n}K_{pol}$-Werte keine Aussage gemacht werden. Ebenso bleibt die Frage nach der Geschwindigkeit der Einstellung infolge der bisher rein statischen Behandlung des Problems offen.

### *Die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten bei Nichtgleichgewichtszuständen*

Eine theoretische Untersuchung der Einstellgeschwindigkeiten eines Gleichgewichts bietet bei Kenntnis des Ablaufs der am Gleichgewicht beteiligten Reaktionen vom formalen Standpunkt der kinetischen Theorie keine besonderen Schwierigkeiten. Ähnlich wie beim Reaktionsgleichgewicht in der Gleichgewichtskonstanten die Reaktionsarbeit die entscheidende Größe ist, beherrscht die Aktivierungsenergie in der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion deren Ablauf.

Die Ermittlung dieser Energiegrößen stößt stets auf erhebliche theoretische Schwierigkeiten, so daß man durchweg bei allen Berechnungen gezwungen ist, empirische Werte heranzuziehen. Aber ähnlich wie man bereits ohne Kenntnis der Absolutwerte der Gleichgewichtskonstanten der Polykondensation der Kieselsäure gewisse Aussagen über das Gleichgewichtsverhalten gewinnen kann, lassen sich unter Annahme eines bestimmten Reaktionsablaufs bereits qualitative Angaben über das Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber gewissen thermischen und chemischen Einflüssen machen.

Der Charakter der chemischen Prozesse beim Lösungsgleichgewicht der Kieselsäuren wurde bereits durch ihre Benennung hervorgehoben. Zweifellos handelt es sich bei der Abspaltung niedrigmolekularer Kieselsäure von den Polykieselsäuren wie auch von den festen $SiO_2$-Modifikationen um eine Hydrolyse, bei welcher Si-O-Si-Bindungen aufgesprengt und durch dissoziierendes Wasser abgesättigt werden, während die umgekehrte Reaktion, der Zusammentritt zweier Kiesel-

säuremoleküle zu einem größeren Molekül, eine Kondensation ist, bei der zwei zu verschiedenen Molekülen gehörige Si-OH-Gruppen unter Austritt von Wasser eine Si-O-Si-Bindung eingehen.

Für die Hydrolysegeschwindigkeit läßt sich sofort eine evidente Feststellung treffen: Sie muß für die Polykieselsäuren und das mit ihnen im Gleichgewicht vorhandene Kieselsäuregel erheblich größer sein als für alle anderen $SiO_2$-Modifikationen. Diese haben nämlich – und selbst durch Trocknung gealterte Kieselsäuregele zeigen diese Eigenschaft – eine mehr oder weniger ausgeprägte Gerüststruktur, so daß die Abspaltung von Kieselsäure nur durch die gleichzeitige Hydrolyse mehrerer Si-O-Si-Bindungen möglich ist. Der Energiebedarf zur Aktivierung der Kieselsäureabspaltung wird auf diese Weise vervielfacht, und da er den Wert der Geschwindigkeitskonstanten exponentiell beeinflußt, wird die äußerst geringe Lösungsgeschwindigkeit von hochgeglühtem oder gar kristallinem Siliziumdioxyd ohne weiteres verständlich.

Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise sich die Hydrolysegeschwindigkeit durch geeignete Lösungsmittelzusätze beeinflussen läßt. Hierfür hat man die Si-O-Si-Aufspaltung vom reaktionskinetischen Standpunkt aus zu untersuchen. Die naheliegendste Annahme ist sicher die, daß es sich dabei um eine bimolekulare Reaktion beim Zusammenstoß einer Polykieselsäuremolekel mit einem geeigneten Partner handelt. Im Übergangszustand entstehen dann aus der Polykieselsäuremolekel zwei Bruchstücke, deren eines ein Kieselsäureanion ist, wie es auch sonst bei der elektrolytischen Dissoziation der Kieselsäuren auftreten kann, während das andere eine positive Überschußladung an einem Siliziumatom enthält, wodurch naturgemäß eine starke Affinität gegenüber Anionen auftreten muß. Werden daher die Stoßpartner von Anionen gestellt, so wird die Aktivierungsenergie für den Übergangszustand sicher kleiner als bei neutralen Stoßpartnern und um so niedriger sein, je größer die Affinität des Siliziumatoms zum stoßenden Anion ist. Auf Grund der bekannten leicht erzielbaren Beständigkeit der Kieselsäuresole in Nichtgleichgewichtszuständen muß man annehmen, daß überhaupt nur energetisch begünstigte Stöße Aussicht auf Erfolg haben. Da es sich letzten Endes bei dem Gesamtvorgang um eine Hydrolyse handelt, hat man in erster Linie an eine Reaktion mit Hydroxylionen nach der Gleichung

$$(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + OH^- \rightarrow SiO(OH)_3^- + Si(OH)_4 \quad [I]$$

zu denken, welche offenbar in der Gesamtreaktion

$$(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + Si(OH)_4 \quad [II]$$

gegenüber den Ionenreaktionen

$$H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^- \quad [III]$$

und

$$Si(OH)_4 \leftrightharpoons H^+ + SiO(OH)_3^- \quad [IV]$$

als langsamste Teilreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Ihre Aktivierungsenergie setzt sich aus der Energie $H_{kond}$ zur Überwindung der Si-O-Si-Bindung und der für das Hydroxylion als Stoßpartner spezifischen Aktivierungsenergie $A$ zusammen:

$$H_{kond} + A = {}^aE_{hydr} \,. \quad [13]$$

Demnach erhält man dann für die Hydrolysegeschwindigkeit die Beziehung

$$v_{hydr} = [(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3][OH^-]\, k_0 e^{-\frac{{}^aE_{hydr}}{RT}}, \quad [14]$$

so daß von einer Erhöhung des $p_H$-Wertes eine Beschleunigung der Hydrolyse erwartet werden kann. Jedoch sollten, zumindest bei niedrigen $p_H$-Werten, auch andere Anionen, insbesondere die der Halogene bei entsprechender Konzentration eine Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit bewirken, indem die Gesamtreaktion [II] z. B. bei Anwesenheit von Fluorionen unter deren Beteiligung über

$$(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + F^- \rightarrow SiO(OH)_3^- + Si(OH)_3F \quad [V]$$

und

$$Si(OH)_3F + H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + H^+ + F^- \quad [VI]$$

abläuft. Man wird daher jedenfalls erwarten müssen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit in Gegenwart von verschiedenen Lösungsgenossen verschieden schnell verlaufen kann, ohne daß deshalb das mehr oder weniger schnell sich einstellende Gleichgewicht beeinflußt wird, sofern nicht durch Sekundärreaktionen der Kieselsäure mit den Lösungsgenossen noch Störungen eintreten (z. B. Bildung von $H_2SiF_6$). Eine gewisse Verschiebung durch den $p_H$-Wert ist allerdings wegen seines Einflusses auf das Dissoziationsgleichgewicht der Kieselsäuren als durchaus normal zu betrachten.

In entsprechender Weise läßt sich nun auch die Kondensationsgeschwindigkeit untersuchen. Die ablaufende Reaktion wird hier auf Grund des Zusammenstoßes jeweils zweier kondensationsfähiger Kieselsäuremoleküle sicher ebenfalls bimolekular sein, jedoch lassen sich über die Ordnung der Gesamtreaktion, ebenso wie bei der Hydrolyse, nur sehr schwer genauere Aussagen gewin-

nen, da ja die Reaktion selbst alsbald ein Gemisch sehr vieler Kondensate verschiedenen Kondensationsgrades liefert, die an dem Prozeß weiter teilnehmen.

Die Aktivierungsenergie zur Erreichung des Übergangszustandes hängt jetzt von dem Energiebedarf der Abspaltung oder Lockerung eines Protons und eines Hydroxylions ab. Wenn daher einer der beiden Stoßpartner bereits als Anion vorliegt, muß sie um den Betrag der zugehörigen Dissoziationsenergie niedriger sein, so daß solche Stöße energetisch begünstigt sind. Dann wird für die Umkehrung der Reaktion [II]

$$2\,Si(OH)_4 \rightarrow (OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O \quad [VII]$$

auch die Umkehrung der entsprechenden Teilreaktion [I]

$$SiO(OH)_3^- + Si(OH)_4 \rightarrow (OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + OH^- \quad [VIII]$$

zur geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion für die Kondensation. Die Aktivierungsenergie setzt sich dabei aus der Abspaltungsenergie für das Hydroxylion ${}^kH_{hydr}$ und, da Reaktion [VIII] die Umkehrung der Reaktion [I] ist, aus der Energie $A$ zusammen:

$${}^kH_{hydr} + A = {}^aE_{kond}. \quad [15]$$

Die Kondensationsgeschwindigkeit ergibt sich dann zu

$$v_{kond} = [SiO(OH)_3^-]\,[Si(OH)_4]\,k_1\,e^{-\frac{{}^aE_{kond}}{RT}}, \quad [16]$$

so daß man durch Gleichsetzen dieses Ausdrucks mit Gleichung [14] die Gleichgewichtsdarstellung in der Form

$$\frac{[Si(OH)_4]\,[SiO(OH)_3^-]}{[(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3]\,[OH^-]} = \frac{k_0}{k_1}\,e^{-\frac{H_{kond} - {}^kH_{hydr}}{RT}} \quad [17]$$

erzielt. Hieraus erhält man aber mit Hilfe des Ionenproduktes des Wassers

$$[H^+]\,[OH^-] = L_{H_2O} \quad [18]$$

und unter Verwendung der Gleichungen [1] und [4] schließlich das Kondensationsgleichgewicht

$$\frac{[Si(OH)_4]^2}{[H_6Si_2O_7]} = {}^1K_{pol} = \frac{k_0 L_{H_2O}\,e^{-\frac{H_{kond} - {}^kH_{hydr}}{RT}}}{k_1\,{}^1K_{diss}} \quad [19]$$

und damit einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante ${}^1K_{pol}$.

Beschränkt man sich nun wieder wie bisher auf die Betrachtung jener Reaktionen, an denen die Monokieselsäure beteiligt ist, so kann man, da die niedermolekularen Kieselsäuren im allgemeinen sicher relativ leichter Anionen bilden als die höheren Kondensate, annehmen, daß die Abspaltung der Hydroxylgruppen vornehmlich an den Polykieselsäuren vor sich geht. Die hierfür erforderliche Abtrennarbeit ${}^kH_{hydr}$ ist nun aber gewiß um so größer, je kleiner der Kondensationsgrad des Stoßpartners der Monokieselsäure ist. Da andererseits die Energie $H_{kond}$ für die Herstellung der Si-O-Si-Bindung und ebenso die übrigen auf der rechten Seite von Gleichung [19] stehenden Größen unabhängig vom Kondensationsgrad sind, kann man verallgemeinernd folgern, daß die ${}^nK_{pol}$-Werte mit zunehmendem Kondensationsgrad $n$ absinken, von welchem Ergebnis bereits im vorangehenden Abschnitt Gebrauch gemacht wurde.

Eine Beeinflussung der Kondensationsgeschwindigkeit gelingt nun offenbar, da in der Gleichung [16] auch die Anionenkonzentration auftritt, wiederum durch die Änderung des $p_H$-Wertes, da durch diesen die Konzentration der Anionen bestimmt wird. Im Gegensatz zur Hydrolyse zeigt der $p_H$-Einfluß hier jedoch keine monotone Abhängigkeit. Das erweist folgende Rechnung:

Es sei $c$ die eingesetzte Konzentration an Monokieselsäure, welche die Grenzkonzentration erheblich überschreiten möge. Dann gilt nach Gleichung [1] mit

$$x = [SiO(OH)_3^-] \quad \text{und} \quad c - x = [Si(OH)_4] \quad [20]$$

auch

$$\frac{[H^+]\,x}{c - x} = {}^1K_{diss} \quad \text{oder} \quad x = \frac{c\,{}^1K_{diss}}{[H^+] + {}^1K_{diss}}. \quad [21]$$

Setzt man diesen Wert in die Gleichungen [20] und [16] ein, so erhält man schließlich für die Kondensationsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$v_{kond} = \frac{c^2\,{}^1K_{diss}\,k_1\,e^{-\frac{{}^aE_{kond}}{RT}}}{[H^+] + 2\,{}^1K_{diss} + {}^1K_{diss}^2\,[H^+]^{-1}}, \quad [22]$$

für welchen sich bei $[H^+] = {}^1K_{diss}$, d. h. $p_H = -\log {}^1K_{diss}$ ein Maximum ergibt. Nach den mitgeteilten ${}^1K_{diss}$-Werten von Flint et al. (loc. cit.) sollte daher bei $p_H = 9{,}8$ ein Maximum der Kondensationsgeschwindigkeit zu finden sein.

Der Einfluß von sonstigen Lösungsgenossen kann bei der Kondensation nach dem entworfenen Mechanismus nur durch verhältnismäßig seltene Dreierstöße zustande kommen und wird daher nicht sehr erheblich sein. Er kann nur dann merklich werden, wenn die Lösungsgenossen durch Zweierstöße mit der Kieselsäure in irgendeiner Form reagieren, welche entweder relativ langlebige oder besonders aktive Übergangsverbindungen liefert.

*Prüfung der theoretischen Überlegungen an experimentellem Material*

Unter den bisher erörterten Gesichtspunkten soll nun das experimentelle Material gesichtet werden.

Die Existenz von Grenzkonzentrationen für die verschiedenen Polykondensate der Kieselsäure findet sich in fast allen Arbeiten bestätigt, die sich mit der Einstellung echter Gleichgewichte befassen. Der experimentelle Befund, daß zwischen $p_H = 1$ und $p_H = 11$ in reversibler Form ein Anteil zwischen 100 und 500 $\gamma$/ml an molybdataktiver Kieselsäure

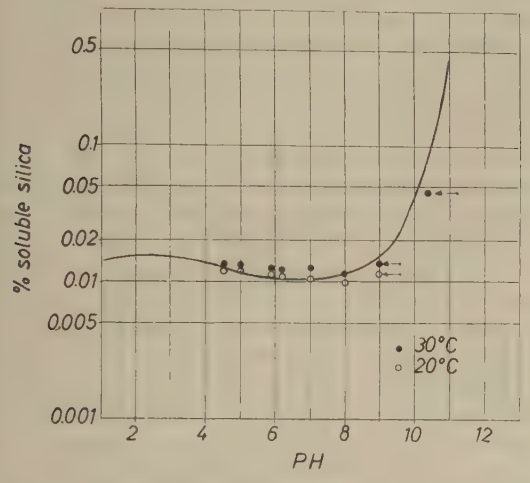



Abb. 1. Gleichgewichtskonzentration von molybdataktiver Kieselsäure in Abhängigkeit vom $p_H$-Wert (nach Alexander et al. und Baumann)

vorliegt, ist anders nicht zu deuten. Abb. 1 gibt die Ergebnisse der Untersuchungen von Alexander, Heston und Iler (4) wieder, die von Baumann (3) experimentell bestätigt wurden. Bereits vorher fand Lühning (20) in neutralem Milieu an verschiedenen Kieselsäuresolen einen entsprechenden Grenzwert von ca. 100 $\gamma$/ml. Alexander et al. konnten zeigen, daß die $p_H$-Abhängigkeit im alkalischen Bereich unter Zugrundelegung einer Grenzkonzentration von 120 $\gamma$/ml mit dem $^1K_{diss}$-Wert von Roller und Ervin (2) allein aus der Dissoziation erklärt werden kann. Man muß daher annehmen, daß, wenn der $^1K_{diss}$-Wert eindeutig allein der Monokieselsäure zugeordnet werden kann, die molybdataktive Kieselsäure im wesentlichen aus der Monokieselsäure besteht. Da allerdings die mit dem Ammonmolybdat reagierende Säure für das Gleichgewicht ausfällt, sollten nach den entwickelten Vorstellungen die höhermolekularen Kieselsäuren zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes nachhydrolysieren, so daß durch Nachlieferung von Monokieselsäure aus hydrolysierten Polykondensaten diese letztlich doch einen gewissen Anteil an der molybdataktiven Kieselsäure haben.

Dieser Effekt ist auch tatsächlich von Alexander und Mitarbeitern gefunden worden. Sie entwickelten ebenso wie Weitz et al. (19) eine Methode, nach der zwischen der Monokieselsäure und den Kondensaten auf Grund ihrer verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Ammonmolybdat unterschieden werden konnte. Demnach reagiert offenbar das Ammonmolybdat primär nur mit der Monokieselsäure oder allenfalls den untersten Kondensationsstufen, und die langsame Reaktion der höheren Kondensate erfolgt erst durch ihre einsetzende Hydrolyse. Gestützt wird diese Ansicht durch den Befund, daß bei höheren $p_H$-Werten, bei denen die Hydrolysegeschwindigkeit stark ansteigt und damit auch die Gleichgewichtseinstellung von den Polykondensaten her beschleunigt wird, der Anteil an Polykieselsäure an der molybdataktiven Kieselsäure bei konstanter Reaktionszeit nach Alexander und Mitarbeitern (4) entsprechend größer wird.

Die Gleichgewichtseinstellung in annehmbaren Meßzeiten, auf welche sonst bei den meisten Untersuchungen der Löslichkeit wie anfangs erwähnt verzichtet wird, erreichten Alexander et al. und Baumann durch den Kunstgriff der Verwendung sehr feinteiligen amorphen Siliziumdioxyds, wie es bei der Verbrennung von Silandämpfen bzw. der Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in der Dampfphase (Aerosil) anfällt. Die spezifischen Oberflächen dieser Präparate liegen in der Größenordnung von $10^2$ m$^2$/g, und infolge dieser starken Oberflächenentwicklung wird die Hydrolysegeschwindigkeit der Gerüststrukturen immerhin so groß, daß die Gleichgewichtseinstellung zumindest für die niedrigsten und molybdataktiven Kieselsäuren in den genannten Arbeiten im Verlaufe von 1–3 Wochen erreicht wurde.

Baumann untersuchte nun neben der molybdataktiven Kieselsäure in überschlägiger Weise durch verschieden langes Zentrifugieren auch die Konzentration der Polykondensate im kolloiden Bereich. Die schematische Darstellung seiner Ergebnisse zeigt Abb. 2. Bei ihrer Beurteilung ist allerdings zu berücksichtigen, daß, wie sich auch aus der spezifischen Oberfläche des „Bodenkörpers" errechnen läßt, dessen Partikeln selbst von kolloider Größenordnung sind. Daher ist der Wiederanstieg der Konzentrationen im grob-

dispersen Bereich zweifellos auf die infolge ihrer Gerüststruktur nicht am Gleichgewicht teilnehmenden, aber kolloid in Lösung gegangenen Bodenkörperpartikeln zurückzu-

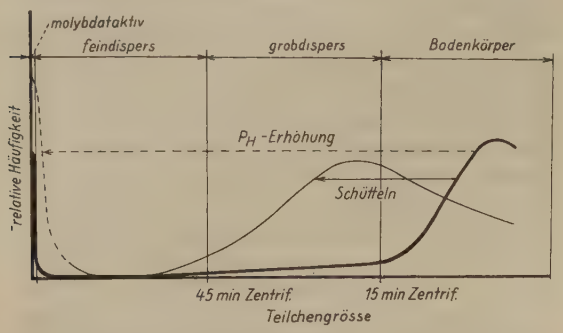



Abb. 2. Schematische Darstellung der Konzentrationsverteilung der verschiedenen Kieselsäuren (nach Baumann)

führen. Von ihrem Einfluß abstrahierend erkennt man jedoch ohne weiteres die starke Abnahme der Grenzkonzentrationen mit zunehmendem Kondensationsgrad auf einen im feindispersen Gebiet praktisch konstanten Wert, der im grobdispersen Bereich durch die Anwesenheit der kolloiden Gerüststrukturen und möglicherweise auch durch Übersättigungserscheinungen des Sols verfälscht wird. Gegen letztere spricht eine Versuchswiederholung unter Schütteln, bei der die Konzentrationen im ganzen kolloiden Bereich noch etwas anstiegen, so daß anzunehmen ist, daß wahrscheinlich innerhalb der Versuchszeiten die Grenzkonzentrationen der Polykondensate noch nicht ganz erreicht wurden, jedoch dürfte dieser Umstand nur wenig Einfluß auf den grundsätzlichen Verlauf der Kurve haben. Die Ergebnisse der theoretischen Überlegungen über das Lösungsgleichgewicht der Kieselsäuren werden somit im wesentlichen bestätigt. Es ergibt sich daraus, daß die ${}^{n}K_{pol}$-Werte offenbar mit wachsendem Kondensationsgrad $n$ schnell abfallen und $\bar{K}_{pol}$ etwa um 4–6 Zehnerpotenzen kleiner als ${}^{1}K_{pol}$ ist. Das entspricht bei Zimmertemperatur einer Zunahme der Kondensationswärme im Bereich der höheren Polykondensate um etwa 6–8 kcal/Mol. Entsprechend muß um diesen Betrag die Aktivierungsenergie der Kondensation der Polykondensate gegenüber der der Monokieselsäure niedriger liegen. Daraus folgt, daß die Kondensation bei den höheren Kondensaten leichter vonstatten geht als bei der Monokieselsäure. Eine übersättigte Monokieselsäurelösung müßte demnach durch Zusatz von geringen Mengen an Polykondensaten schneller zur Gelbildung führen als wenn sie sich selbst überlassen bleibt. Der Solzustand selbst sollte daher eine ausschließliche Übersättigung entweder der Monokieselsäure oder, vorzugsweise bei älteren Solen, der höchsten Polykondensate sein, welche schließlich bei der Gelbildung beseitigt und in das stabile Lösungsgleichgewicht übergeführt wird.

Mittelwerte der für die Kondensation notwendigen Aktivierungsenergien wurden von Hurd und Mitarbeitern (5) (6) in Gegenwart verschiedener Säuren als Lösungsgenossen zwischen 17 und 25 kcal/Mol bestimmt. Ihre Ergebnisse lassen die eben ermittelte Größenordnung der Energieunterschiede zwischen den einzelnen Kondensaten durchaus plausibel erscheinen. Darüberhinaus zeigen insbesondere die Messungen von Hurd und Marotta (6) ein breites Maximum der Kondensationsgeschwindigkeit zwischen den $p_H$-Werten 6–8, welches nach den theoretischen Überlegungen bei $p_H = 9{,}8$ zu finden sein sollte. Die Übereinstimmung ist somit zwar nur qualitativ, aber einerseits sind die experimentellen Daten nicht sehr sicher – z. B. fanden Richardson und Waddam (7) das Maximum der Kondensationsgeschwindigkeit erst bei $p_H = 8$–$9$ – und andererseits gibt die Gleichung [22] unter sehr einfachen Voraussetzungen nur die Anfangsgeschwindigkeit wieder, während experimentell derjenige $p_H$-Wert als Maximum genommen wurde, bei dem der gesamte Reaktionsablauf, d. h. letztlich die Gelbildung am schnellsten erfolgte.

Einen Überblick über die absolute Größenordnung der Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure im sauren Bereich erhält man aus den Ergebnissen von Alexander (8). Dieser stellte, wie auch sonst bei solchen Messungen häufig üblich, eine stark übersättigte Monokieselsäurelösung durch die Reaktion von Natriummetasilikat mit einem Ionenaustauscher in verdünnten Säurelösungen her und verfolgte die Kondensation durch die Messung der Gefrierpunkterniedrigung. Der auf diese Weise erhältliche Mittelwert des Kondensationsgrades betrug nach 100 Stunden bei $p_H = 3{,}2$ etwa 3,5, bei $p_H = 4{,}36$ rund 9 und stieg dann so stark an, daß die Kondensation bei $p_H = 6$ beinahe augenblicklich verlief und sich so der Messung entzog. Die schon erwähnte Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Ammonmolybdatreaktion jeweils nach Erreichung des mittleren Kondensationsgrades 3,5 zeigte dabei, daß die noch weit vom Gleichgewicht ent-

fernte Lösung zu etwa 40% aus Mono- und Dikieselsäure bestand und gleichzeitig in geringen Konzentrationen auch schon erheblich höhere molybdatinaktive Kondensate auftraten. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Aktivierungsenergien der Kondensation mit wachsendem Kondensationsgrad kleiner werden.

Oberhalb $p_H = 3$ konnte Alexander erwartungsgemäß den Verlauf der Gesamtreaktion nicht sicher einer bestimmten Ordnung zuteilen, dagegen fand er unterhalb dieses $p_H$-Wertes Abweichungen vom normalen Verhalten insofern, als die Kondensationsgeschwindigkeit hier wieder größer wurde und man nach den Meßergebnissen das Vorliegen einer Reaktion dritter Ordnung annehmen konnte, wobei die Kondensationsprodukte jetzt in gewissem Umfange einheitlich zu sein schienen. Hurd und Barclay (9) maßen im stark sauren Gebiet auch einen Abfall der Aktivierungsenergie für die Kondensation auf 9–11 kcal/Mol, und Iler (10) berichtet von einem dort zu findenden katalytischen Einfluß von Fluorionen. Man hat daher anzunehmen, daß bei sehr niedrigen $p_H$-Werten ein ganz anders gearteter Kondensationsmechanismus vorliegt als im übrigen Bereich, wobei möglicherweise der von Hurd (11) angenommene amphotere Charakter der Kieselsäure eine Rolle spielt. Dieses ungewöhnliche Verhalten findet, wie Abb. 1 zeigt, auch beim Lösungsgleichgewicht in dem leichten Abfall der Grenzkonzentrationen der molybdataktiven Kieselsäure in dem fraglichen Bereich seinen Niederschlag.

Die Untersuchung der Hydrolysengeschwindigkeit wurde bisher noch nicht mit solcher Systematik betrieben wie bei der Kondensationsgeschwindigkeit. Das liegt in erster Linie an den wesentlich größeren Schwierigkeiten der Gewinnung einer definierten Ausgangssubstanz für derartige Versuche, da die Aufbereitung des nach den bisherigen Ausführungen allein in Frage kommenden Kieselsäuregels fast stets mit störenden Alterungserscheinungen verbunden ist. Die Verwendung feinstteiliger amorpher Gerüststrukturen des Siliziumdioxyds kommt einer idealen Versuchsanordnung vielleicht am nächsten, jedoch verläuft ihre Hydrolyse, wie nach den Ergebnissen von Baumann nach Abb. 2 in Einklang mit der theoretischen Erwartung feststeht, wesentlich langsamer als bei den fadenförmigen Polykondensaten der Kieselsäure, so daß sie deren Gleichgewichtsmessung verfälschen. Immerhin wird ihre Hydrolysegeschwindigkeit qualitativ in derselben Weise auf thermische und chemische Einflüsse reagieren wie bei den Fadenstrukturen, so daß man die in Abb. 3 wiedergegebenen Meßergebnisse von Baumann an Aerosil durchaus als eine Bestä-

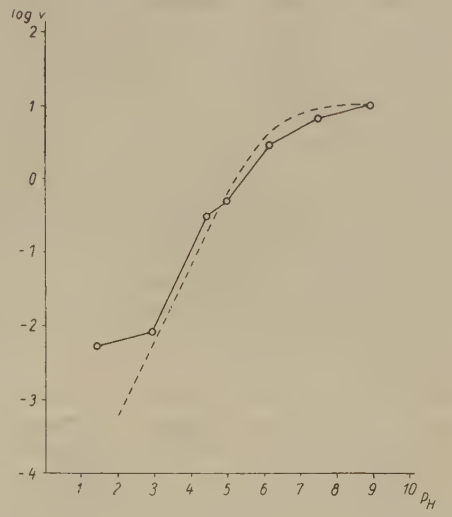



Abb. 3. Hydrolysegeschwindigkeit von Aerosil in Abhängigkeit vom $p_H$-Wert (nach Baumann)

tigung der theoretischen Erwartung, daß mit steigenden $p_H$-Werten die Hydrolyse beschleunigt wird, werten kann. Verzichtet man dabei wieder auf eine Betrachtung des Gebietes mit $p_H < 3$, in welchem auch schon bei der Kondensation Abweichungen vom normalen Verhalten auftraten, so kann man in einer zwangloseren Form, als dies bisher versucht wurde, den Verlauf der Meßpunkte in Abb. 3 mit Hilfe der Gleichung [14] deuten. Da nämlich nach dieser Gleichung stets das negative Hydroxylion am Stoß teilnimmt, wird man damit rechnen können, daß die Anionen der Polykondensate nicht als Stoßpartner auftreten. Ist dann $c_n$ die Gesamtkonzentration eines Kondensates vom Kondensationsgrad $n$ und gilt für dessen Dissoziationsgleichgewicht etwa

$$\frac{[H^+]\,An}{c_n - An} = K_n,$$

woraus man

$$c_n - An = c_n \frac{[H^+]}{[H^+] + K_n}$$

gewinnt, so erhält man durch Einsetzen dieses letzten Ausdruckes in Gleichung [14] wegen Gleichung [18] die Beziehung

$$v_{hydr_n} = \frac{c_n L_{H_2O} k_0 e^{-\frac{a E_{hydr}}{R T}}}{[H^+] + K_n} \quad . \qquad [23]$$

Setzt man hierin für den Zähler $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ und $K_n = 5{,}7 \cdot 10^{-7}$, welches beides Werte von einigermaßen plausibler Größenordnung sind, so ergibt sich als erste Näherung für die Meßwerte die in Abb. 3 gestrichelte Kurve. Diese versagt, wie auch die entsprechende Gleichung bei der Kondensationsgeschwindigkeit, qualitativ nur unterhalb $p_H = 3$.

Die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse von Fadenstrukturen lassen sich aus den Reversibilitätsuntersuchungen von Alexander, Heston und Iler (4) nur ungefähr abschätzen. Man gewinnt den Eindruck, daß die Hydrolysegeschwindigkeit im allgemeinen bei einer Abweichung vom Lösungsgleichgewicht von der gleichen Größenordnung, wenn nicht sogar größer als die Kondensationsgeschwindigkeit unter entsprechenden Bedingungen ist. Eine dem entgegenstehende Bemerkung von Alexander (8) (S. 2095/6) beruht offenbar auf einem Irrtum, da sie sich nach dem mitgeteilten Versuchsmaterial nicht rechtfertigen läßt. Baumann (3) stellte sogar fest, daß die Hydrolyse selbst bei feinstteiligen Gerüststrukturen für $p_H > 5$ noch so schnell verläuft, daß sich eine zeitweilige Überschreitung der Grenzkonzentration der molybdataktiven Kieselsäure ergibt, weil diese anfangs offenbar nicht genügend schnell kondensieren kann, bevor nicht leichter kondensierbare Polykondensate auftreten.

Die weitaus meisten Untersuchungen von Hydrolysegeschwindigkeiten wurden an festen $SiO_2$-Modifikationen unter dem eingangs erwähnten Gesichtspunkt ihrer „Löslichkeit" angestellt, wobei überwiegend der Nachweis eines Zusammenhanges zwischen dieser Eigenschaft und der pathogenen Wirksamkeit bei Silikoseerkrankungen angestrebt wurde. Die Untersuchungsergebnisse der in dieser Richtung experimentierenden Autoren, unter denen besonders King (12) (13) (14) zu nennen ist, sind meist wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht unmittelbar miteinander zu vergleichen, und die daraus zu ziehenden Schlüsse gehen nicht wesentlich über das hinaus, was bereits zu Beginn gesagt wurde.

Die Lösungsgeschwindigkeiten in reinem Wasser sind durchweg enorm klein und liegen bei feinen Kristallpulvern je nach ihrer spezifischen Oberfläche bzw. ihrer eingesetzten Menge etwa in der Größenordnung bis zu 10 $\gamma$/ml pro Tag. Sie werden durch Erhöhung des $p_H$-Wertes und durch Anionen als Lösungsgenossen zwar heraufgesetzt, jedoch zeigt die Extrapolation der Versuchswerte, daß es bei normalen Mahlprodukten als Ausgangssubstanzen selbst unter optimalen Bedingungen viele Wochen oder gar Monate dauern muß, bis die Grenzkonzentration der molybdataktiven Kieselsäure erreicht wird. Daß hierbei tatsächlich wieder der bekannte Wert eingestellt wird, beweist eine Arbeit von Schmidt und Lüchtrath (15), in welcher nach Ablauf von etwa 7 Wochen bei 37° C in Ringerlösung die Grenzkonzentrationen der molybdataktiven Kieselsäure aus Quarz, Tridymit und Cristobalit zum Teil nach Übersättigungserscheinungen sämtlich bei etwa 100–150 $\gamma$/ml gefunden wurden.

Eine Reihe anderer Untersuchungen dieser Richtung befaßt sich mit dem Phänomen, daß die Lösungsgeschwindigkeit von vermahlenen $SiO_2$-Modifikationen auch bei ständiger Erneuerung des Lösungsmittels anfangs mit der Zeit geringer wird und erst danach einen konstanten Wert annimmt. Ritchie und Mitarbeiter (16) (17) (18) führen diesen Effekt auf eine leichter lösliche Oberflächenschicht entsprechend der bei polierten Metalloberflächen zu findenden Beilby-Schicht zurück, indessen entkräften die von ihnen angestellten Versuche bei strenger Prüfung in keinem Punkte die viel naheliegendere Ansicht, daß es sich um einen Effekt durch die scharfen Ecken und Kanten des $SiO_2$-Materials und die den gröberen Partikeln adhärierenden sehr kleinen Partikel, die kolloidal in Lösung gehen, handelt.

*Zusammenfassung*

Die Schwierigkeiten der experimentellen Bestimmung der Löslichkeit der Kieselsäure werden erläutert und auf die unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten der verschiedenen $SiO_2$-Modifikationen und die Polykondensationsneigung der Kieselsäure zurückgeführt. Es wird eine von der Lösungsgeschwindigkeit und der Ausgangsmodifikation unabhängige Löslichkeit der Kieselsäure postuliert, die nur mit dem Kieselsäuregel als Bodenkörper in einem echten Gleichgewicht steht.

Das Gleichgewicht in der Lösung wird unter Berücksichtigung der Polykondensationsgleichgewichte zwischen den Kondensationsstufen der Kieselsäure unter bestimmten Modellvorstellungen berechnet. Für die einzelnen Stufen ergeben sich feste Grenzkonzentrationen, die bei den niedrigsten Kondensaten am schnellsten erreicht werden und mit zunehmendem Kondensationsgrad abnehmen.

Die äußerst geringe Lösungsgeschwindigkeit kompakter $SiO_2$-Phasen wird durch die notwendige gleichzeitige Hydrolyse mehrerer Bindungen an der Grenzfläche erklärt. Für die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Polykieselsäuren werden unter bestimmten Annahmen für die beteiligten chemischen Prozesse formelmäßige Ausdrücke abgeleitet, aus denen die $p_H$-Abhängigkeit der Geschwindigkeiten abzulesen ist und eine Beziehung für die Konstanten der Konden-

sationsgleichgewichte erhalten wird. Auf den Einfluß von Anionen als Lösungsgenossen wird hingewiesen.

Die theoretischen Ergebnisse werden an vorliegendem experimentellem Material geprüft und zeigen durchweg gute qualitative Übereinstimmung.

*Schrifttum*

1) Flint, E. P., H. F. McMurdie und L. S. Wells, J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 617 (1938).
2) Roller, P. S. und G. Ervin, J. Am. Chem. Soc. **62**, 468 (1940).
3) Baumann, H., Beitr. z. Silikoseforschg.,Heft 37 47 (Bochum 1955).
4) Alexander, G. B., W. M. Heston und R. K. Iler, J. Phys. Chem. **58**, 453 (1954).
5) Hurd, C. B. und Miller, J. Phys. Chem. **36**, 2194 (1932).
6) Hurd, C. B. und A. J. Marotta, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2767 (1940).
8) Richardson, R. und J. A. Waddam, Research **7**, 42 (1954).
8) Alexander, G. B., J. Am. Chem. Soc. **76**, 2094 (1954).
9) Hurd, C. B. und Barclay, J. Phys. Chem. **44**, 847 (1940).
10) Iler, R. K., J. Phys. Chem. **56**, 680 (1952).
11) Hurd, C. B., Chem. Rev. **22**, 403 (1938).
12) King, E. J., Nature **140**, 320 (1937).
13) King, E. J., Lancet **1938**, 1236.
14) King, E. J. und M. McGeorge, Biochem. J. **32**, 417 (1938).
15) Schmidt, K. G. und H. Lüchtrath, Beitr. z. Silikoseforschg., Heft 37, 3 (Bochum 1955).
16) Clelland, D. W., M. W. Cummings und P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. **2**, 31 (1952).
17) Clelland, D. W. und P. D. Ritchie, J. Appl. Chem. **2**, 42 (1952).
18) Gibb, J. G., P. D. Ritchie und J. W. Sharpe, J. Appl. Chem. **3**, 213 (1953).
19) Weitz, E., H. Franck und M. Schuchard, Chemiker-Ztg. **74**, 256 (1950).
20) Lühning, W., in: Jötten, Klosterkötter und Pfefferkorn, Die Staublungenerkrankungen, Band 2 (Darmstadt 1954).

*Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen*

# Zur Theorie der Diffusion und Sedimentation in binären Nichtelektrolytlösungen

*Von R. Haase*

(Eingegangen am 3. November 1955)

## *1. Einleitung*

Wir betrachten eine binäre flüssige Mischung (mit nur zwei Teilchenarten), in der ein Druck- und Konzentrationsgefälle herrscht. Handelt es sich um eine hochmolekulare Lösung, so bezeichnen wir das Lösungsmittel als Komponente 1 und den gelösten (hochmolekularen) Stoff als Komponente 2[1]). $M_i$ sei die Molmasse (das „Molekulargewicht") der Komponente $i$ und $n_i$ die Molzahl im jeweils betrachteten Raumelement vom Volumen $V$.

Als Konzentrationsvariable verwenden wir die „molare Volumenkonzentration"

$$c_i \equiv \frac{n_i}{V} \; (i = 1, 2), \qquad [1]$$

die „Grammkonzentration"

$$\varrho_i \equiv M_i \frac{n_i}{V} = M_i c_i \; (i = 1, 2), \qquad [2]$$

den „Molenbruch"

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n_1 + n_2} = \frac{c_i}{c_1 + c_2} \quad (i = 1{,}2) \qquad [3]$$

und den „Volumenbruch" der Komponente 2

$$\varphi \equiv \frac{r n_2}{n_1 + r n_2} = \frac{r x_2}{1 + (r - 1) x_2}, \qquad [4]$$

worin $r$ das Verhältnis

$$r \equiv \frac{V_{02}}{V_{01}} \qquad [5]$$

bedeutet. Hierbei ist $V_{oi}$ das Molvolumen der reinen flüssigen Komponente $i$. Bezeichnen wir die Dichte bzw. totale molare Volumenkonzentration der Lösung mit $\varrho$ bzw. $c$, so gilt:

$$\varrho = \varrho_1 + \varrho_2, \; c = c_1 + c_2 = \frac{1}{\overline{V}}, \qquad [6]$$

worin $\overline{V}$ das Molvolumen der Lösung ist. Hieraus folgt mit Gl. [2] und [3]:

$$x_i = \frac{c_i}{c} \; (i = 1, 2), \qquad [7]$$

$$M_1 c_1 + M_2 c_2 = \varrho. \qquad [8]$$

Führen wir die partiellen Molvolumina $V_i$ bzw. partiellen spezifischen Volumina $\tilde{V}_i$ ein, so ergeben sich bei Beachtung der Definitionen der partiellen Größen und des Zusammenhangs ($T$ = Temperatur, $P$ = Druck)

$$V_1 = \overline{V} - x_2 \left( \frac{\partial \overline{V}}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

mit Hilfe von Gl. [1], [6], [7] und [8] folgende Beziehungen:

$$V_i = M_i \tilde{V}_i \; (i = 1, 2), \qquad [9]$$

$$\left( \frac{\partial c_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{V_1}{\overline{V}^2} = V_1 c^2, \qquad [10]$$

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = 1, \qquad [11]$$

$$c_1 (M_1 - V_1 \varrho) + c_2 (M_2 - V_2 \varrho) = 0. \qquad [12]$$

[1]) Die Indizierung der Komponenten ist also hier umgekehrt wie in der früheren Arbeit (1) und entspricht dem allgemeinen Brauch bei hochmolekularen Lösungen.

Wir behandeln im folgenden entweder Gleichgewichte oder isotherme Prozesse. Daher hängen die (molaren) chemischen Potentiale $\mu_i (i = 1,2)$ nur vom Druck $P$ und von der jeweils benutzten Konzentrationsvariablen $\xi$ (für die wir z. B. $c_2$, $\varrho_2$, $x_2$ oder $\varphi$ einsetzen können) ab. Wir schreiben dementsprechend für die Gradienten der chemischen Potentiale:

$$\operatorname{grad} \mu_i = V_i \operatorname{grad} P + (\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} \quad (i = 1,2), \quad [13]$$

$$(\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,P} \operatorname{grad} \xi \quad (i = 1,2). \quad [14]$$

Beachten wir die Gibbs-Duhemsche Gleichung, so finden wir:

$$c_1 (\operatorname{grad} \mu_1)_{T,P} + c_2 (\operatorname{grad} \mu_2)_{T,P} = 0. \quad [15]$$

*2. Sedimentationsgleichgewicht*

Das Potential des Gravitations- oder Zentrifugalfeldes, in dem sich die Lösung befindet, sei mit $\psi$, der Vektor der Schwere- oder Zentrifugalbeschleunigung mit $\vec{g}$ bezeichnet. Dann gilt für das Gleichgewicht, wie sich mit Hilfe der klassischen Thermodynamik nach Gibbs zeigen läßt*):

$$\mu_i + M_i \psi = \text{const} \quad (i = 1,2) \quad [16]$$

oder mit $\vec{g} = -\operatorname{grad} \psi$:

$$\operatorname{grad} \mu_i - M_i \vec{g} = 0 \quad (i = 1,2). \quad [17]$$

Dies sind die allgemeinen Bedingungen für das Sedimentationsgleichgewicht.

Berücksichtigen wir Gl. [13], so können wir an Stelle von Gl. [17] schreiben:

$$M_1 \vec{g} = V_1 \operatorname{grad} P + (\operatorname{grad} \mu_1)_{T,P}, \quad [18a]$$

$$M_2 \vec{g} = V_2 \operatorname{grad} P + (\operatorname{grad} \mu_2)_{T,P}. \quad [18b]$$

Multipliziert man Gl. [18a] mit $c_1$, Gl. [18b] mit $c_2$, addiert und beachtet Gl. [8], [11] und [15], so erhält man die Bedingung für das mechanische Gleichgewicht

$$\varrho \vec{g} = \operatorname{grad} P, \quad [19]$$

die auch hydrostatisch ableitbar ist. Setzt man Gl. [19] in Gl. [18] ein, so findet man noch eine andere Form der allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen:

$$(M_i - V_i \varrho) \vec{g} = (\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} \quad (i = 1,2), \quad [20]$$

durch welche die Konzentrationsverteilung der Komponenten im Sedimentationsgleichgewicht beschrieben wird.

Ändern sich Druck, Konzentrationen und Potentiale nur entlang einer (cartesischen oder radialen) Koordinate $z$ (wie dies sowohl für das Erdfeld als auch für eine Zentrifuge zutrifft), so gilt an Stelle von Gl. [20] die einfachere Beziehung für den eindimensionalen Fall (vgl. Gl. [14]):

$$(M_i - V_i \varrho)\, g\, dz = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (i = 1,2). \quad [21]$$

Hierin ist $g$ der Betrag der Beschleunigung des äußeren Kraftfeldes, d. h. im Falle des Gravitationsfeldes ($z$ = negative Höhe) der Betrag der Erdbeschleunigung und im Falle eines Zentrifugalfeldes ($z$ = Abstand von der Rotationsachse in einer mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega$ umlaufenden Zentrifuge) der Betrag der Zentrifugalbeschleunigung ($\omega^2 z$). Die geschlossene Integration von Gl. [21] ist nur in bestimmten Spezialfällen möglich[2]). Für ideale Gase im Schwerefeld ergibt sich die „barometrische Höhenformel", für ideal verdünnte Lösungen im Zentrifugalfeld die „Svedbergsche Formel".

*3. Definition des Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten*

Wir besprechen nun die irreversiblen Vorgänge, die der Einstellung des Sedimentationsgleichgewichtes vorausgehen: Diffusion, d. h. Teilchenwanderung infolge von Konzentrationsgefällen, und Sedimentation, d. h. Teilchenwanderung infolge von äußeren Kraftfeldern. Das Sedimentationsgleichgewicht ist erreicht, wenn der gesamte Teilchenstrom, hervorgerufen durch Diffusion und Sedimentation, im Mittel verschwindet.

Um die genannten Prozesse quantitativ beschreiben zu können, müssen wir vorerst einen „Diffusionskoeffizienten" und einen „Sedimentationskoeffizienten" definieren. Die in der Literatur angegebenen Definitionen sind meist nicht eindeutig, da die „Bezugsgeschwindigkeit", deren Spezifizierung für die Unterscheidung zwischen Diffusion und Konvektion notwendig ist, nicht präzisiert wird. Damit der Übergang von einer Bezugsgeschwindigkeit zu einer anderen möglich ist, stellen wir zunächst ganz allgemeine Betrachtungen an. Darin folgen wir der Darstellung von De Groot und Mitarbeitern (5).

Wir definieren eine beliebige Bezugsgeschwindigkeit:

$$\vec{w} \equiv w_1 \vec{u}_1 + w_2 \vec{u}_2. \quad [22]$$

Hierin bedeutet $\vec{u}_i$ die mittlere Geschwindigkeit der Teilchensorte $i$ und $w_i$ einen (vorläufig unspezifizierten) Gewichtsfaktor für die Mittelung der Geschwindigkeiten, wobei die

*) Vgl. hierzu van der Waals und Kohnstamm (2).

[2]) Vgl. hierzu Guggenheim (3) sowie Svedberg und Pedersen (4).

Normierung

$$w_1 + w_2 = 1 \qquad [23]$$

gelten soll. Für den Vektor der Diffusionsstromdichte der Komponente $i$ schreiben wir demgemäß:

$$\vec{J}_i \equiv c_i (\vec{u}_i - \vec{w}). \qquad [24]$$

Aus Gl. [22] bis [24] folgt:

$$\frac{w_1}{c_1} \vec{J}_1 + \frac{w_2}{c_2} \vec{J}_2 = 0. \qquad [25]$$

Es gibt also nur einen unabhängigen „Diffusionsstrom".

Das mechanische Gleichgewicht stellt sich so schnell ein, daß wir bei der Diffusion und Sedimentation Gl. [19] als zu jedem Zeitpunkt gültig ansehen können. Reine Diffusion wird demnach durch die Bedingungen

$$\operatorname{grad} \xi \neq 0, \ \operatorname{grad} P = 0, \ \vec{g} = 0,$$

reine Sedimentation durch die Bedingungen

$$\operatorname{grad} \xi = 0, \ \operatorname{grad} P = \varrho \vec{g} \neq 0$$

beschrieben.

Wir führen einen Diffusionskoeffizienten $D$ und einen Sedimentationskoeffizienten $s$ durch folgende Beziehungen ein:

$$\vec{J}_2 = c_2 (\vec{u}_2 - \vec{w}) = c_2 w_1 (\vec{u}_2 - \vec{u}_1)$$
$$= - \frac{w_1}{x_1} D c \operatorname{grad} x_2 (\vec{g} = 0), \qquad [26a]$$

$$\frac{1}{c_2} \vec{J}_2 = \vec{u}_2 - \vec{w} = w_1 (\vec{u}_2 - \vec{u}_1)$$
$$= \frac{w_1}{c_1 V_1} s \vec{g} \ (\operatorname{grad} x_2 = 0), \qquad [26b]$$

wobei die Gl. [22] bis [24] benutzt wurden. Wie hieraus ersichtlich, sind die Definitionen von $D$ und $s$ unabhängig von der Wahl des Gewichtsfaktors $w_1$ und damit von der Wahl der Bezugsgeschwindigkeit $\vec{w}$. Außerdem ist $D$ so definiert, daß für den Diffusionsstrom der Komponente 1 ein zu Gl. [26a] analoger Ausdruck gilt. Es folgt nämlich aus Gl. [3], [24], [25] und [26a]:

$$\vec{J}_1 = c_1 (\vec{u}_1 - \vec{w}) = c_1 w_2 (\vec{u}_1 - \vec{u}_2)$$
$$= - \frac{w_2}{x_2} D c \operatorname{grad} x_1 (\vec{g} = 0).$$

Die in den Komponenten unsymmetrische Definition von $s$ erfolgt mit Rücksicht auf allgemein eingeführte Konventionen.

Wir diskutieren im folgenden drei praktisch wichtige Fälle von Bezugsgeschwindigkeiten:

a) Es sei

$$w_1 = x_1, \ w_2 = x_2, \qquad [27]$$

in Übereinstimmung mit Gl. [23]. Dann gilt gemäß Gl. [22]:

$$\vec{w} = x_1 \vec{u}_1 + x_2 \vec{u}_2 \equiv \vec{u}, \qquad [28]$$

wobei $\vec{u}$ die „mittlere molare Geschwindigkeit" ist. Diese darf nicht mit der „Schwerpunktsgeschwindigkeit"

$$\vec{v} \equiv \frac{\varrho_1}{\varrho} \vec{u}_1 + \frac{\varrho_2}{\varrho} \vec{u}_2,$$

die hier nicht näher erörtert wird, verwechselt werden. Aus Gl. [26] folgt mit Gl. [6], [7], [27] und [28]:

$$\vec{J}_2 = c_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}) = - D c \operatorname{grad} x_2 (\vec{g} = 0), \qquad [29a]$$

$$\vec{u}_2 - \vec{u} = \frac{s}{V_1 c} \vec{g} = \frac{\bar{V}}{V_1} s \vec{g} \ (\operatorname{grad} x_2 = 0). \qquad [29b]$$

Wir erkennen hieraus, daß die Größe $D$ mit dem auch im nichtisothermen Falle benutzten Diffusionskoeffizienten*) identisch ist.

b) Es sei

$$w_1 = 1, \ w_2 = 0, \qquad [30]$$

in Übereinstimmung mit Gl. [23]. Dann gilt gemäß Gl. [22]:

$$\vec{w} = \vec{u}_1. \qquad [31]$$

Hier ist also die Geschwindigkeit der Teilchen der Komponente 1 (der Molekeln des „Lösungsmittels") als Bezugsgeschwindigkeit gewählt. Aus Gl. [26] folgt mit Gl. [7], [10], [30] und [31]:

$$\vec{J}_2 = c_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_1) = - D \frac{c}{x_1} \operatorname{grad} x_2$$
$$= - \frac{D}{c_1 V_1} \operatorname{grad} c_2 (\vec{g} = 0), \qquad [32a]$$

$$\vec{u}_2 - \vec{u}_1 = \frac{s}{c_1 V_1} \vec{g} (\operatorname{grad} x_2 = 0). \qquad [32b]$$

Bezeichnen wir die in der früheren Arbeit (1) als „Diffusionskoeffizient $D$" bzw. „Sedimentationskoeffizient $s$" eingeführte Größe mit $D'$ bzw. $s'$, so ergibt sich gemäß unseren früheren Definitionen:

$$\vec{J}_2 = c_2 (\vec{u}_2 - \vec{u}_1) = - D' \operatorname{grad} c_2 (\vec{g} = 0),$$
$$\vec{u}_2 - \vec{u}_1 = s' \vec{g} (\operatorname{grad} c_2 = 0).$$

Durch Vergleich mit Gl. [32] finden wir:

$$D = D' c_1 V_1, \ s = s' c_1 V_1. \qquad [33]$$

c) Es sei

$$w_1 = c_1 V_1, \ w_2 = c_2 V_2, \qquad [34]$$

in Übereinstimmung mit Gl. [23], wie aus Gl. [11] ersichtlich. Dann gilt gemäß Gl. [22]:

$$\vec{w} = c_1 V_1 \vec{u}_1 + c_2 V_2 \vec{u}_2 \equiv \vec{w}_V, \qquad [35]$$

wobei $\vec{w}_V$ die „mittlere Volumengeschwindigkeit" ist. Aus Gl. [26] folgt mit Gl. [7], [10], [34] und [35]:

$$\vec{J}_2 = c_2 (\vec{u}_2 - \vec{w}_V) = - D \operatorname{grad} c_2 (\vec{g} = 0), \qquad [36a]$$

$$\vec{u}_2 - \vec{w}_V = s \vec{g} (\operatorname{grad} c_2 = 0). \qquad [36b]$$

*) Vgl. Haase (6), (7).

In dieser Form sind die Definitionsgleichungen für $D$ und $s$ am nützlichsten. Es läßt sich nämlich zeigen*), daß in einem geschlossenen Gefäß der Vektor $\vec{w}_V$ überall verschwindet bzw. in einem offenen Gefäß die Aussage $\vec{w}_V = 0$ fehlende Konvektion bedeutet, wenn – was meist mit guter Näherung für verdünnte Lösungen gilt – die partiellen Molvolumina unabhängig vom Druck und von der Zusammensetzung sind. In jedem Falle kommt die Voraussetzung $\vec{w}_V = 0$ den experimentellen Bedingungen bei Diffusions- und Sedimentationsversuchen recht nahe, so daß die Beziehungen [36] die Grundlage für die Messung von $D$ und $s$ bilden.

### *4. Zusammenhang zwischen Diffusion und Sedimentation*

Nach Gl. [26] kann der allgemeinste Fall, der gleichzeitiges Auftreten von Diffusion und Sedimentation zuläßt, formal folgendermaßen beschrieben werden:

$$\vec{J}_2 = -\frac{w_1}{x_1} Dc \operatorname{grad} x_2 + \frac{c_2 w_1}{c_1 V_1} s \vec{g}. \qquad [37]$$

Es handelt sich nun darum, die Verknüpfung zwischen $D$ und $s$ aufzufinden. Dazu geht man, der generellen Methodik der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse**) folgend, von der Gleichung für die „lokale Entropieerzeugung" $\vartheta$ aus. Diese lautet für unseren Fall, bei dem wir mechanisches Gleichgewicht voraussetzen und den geringfügigen Einfluß von Geschwindigkeitsgradienten und Coriolis-Kräften vernachlässigen können:

$$T\vartheta = \vec{J}_1 \vec{L}_1 + \vec{J}_2 \vec{L}_2 \qquad [38]$$

mit

$$\vec{L}_i \equiv M_i \vec{g} - \operatorname{grad} \mu_i \; (i = 1, 2). \qquad [39]$$

Der Vektor $\vec{L}_i$ ist die „generalisierte Kraft", die dem „Strom" $\vec{J}_i$ zugeordnet ist und die nach Gl. [17] beim Sedimentationsgleichgewicht verschwindet.

Berücksichtigen wir Gl. [12], [13], [15], [19], [23] und [25], so leiten wir aus Gl. [38] und [39] ab:

$$T\vartheta = \frac{1}{w_1} \vec{J}_2 \left[ (M_2 - V_2 \varrho) \vec{g} - (\operatorname{grad} \mu_2)_{T,P} \right]. \qquad [40]$$

Dieser Ausdruck enthält nur einen „Strom" ($\vec{J}_2$) und eine „generalisierte Kraft" (die Größe in eckigen Klammern). Beide verschwinden nach Gl. [20] beim Sedimentationsgleichgewicht. Es ist daher naheliegend und entspricht auch den allgemeinen Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, eine lineare Verknüpfung zwischen „Strom" und „treibender Kraft" anzusetzen („phänomenologischer Ansatz"):

$$\vec{J}_2 = a \left[ (M_2 - V_2 \varrho) \vec{g} - (\operatorname{grad} \mu_2)_{T,P} \right]$$
$$= a(M_2 - V_2 \varrho) \vec{g} - a \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \operatorname{grad} x_2, \qquad [41]$$

wobei Gl. [14] beachtet wurde und $a$ ein phänomenologischer Koeffizient ist, dessen Bedeutung für das Weitere nicht interessiert.

Koeffizientenvergleich von Gl. [37] mit Gl. [41] und Elimination von $a$ ergibt mit Gl. [3]:

$$\frac{D}{s} = \frac{x_2}{V_1 c (M_2 - V_2 \varrho)} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}. \qquad [42]$$

Dies ist der gesuchte allgemeine Zusammenhang zwischen $D$ und $s$. Er findet sich in impliziter Form auch in einer Arbeit von De Groot und Mitarbeitern (5).

Ersetzt man $D$ bzw. $s$ durch $D'$ bzw. $s'$, so bleibt nach Gl. [33] die Beziehung [42] unverändert. Führt man mit Gl. [2], [7] und [10] an Stelle des Molenbruches $x_2$ die molare Volumenkonzentration $c_2$ bzw. die Grammkonzentration $\varrho_2$ der Komponente 2 als Konzentrationsvariable ein und beachtet Gl. [9], so erhält man:

$$\frac{D}{s} = \frac{D'}{s'} = \frac{c_2}{M_2(1 - \tilde{V}_2 \varrho)} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,P}$$
$$= \frac{\varrho_2}{M_2(1 - \tilde{V}_2 \varrho)} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \varrho_2} \right)_{T,P}. \qquad [43]$$

In dieser Form ist die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Sedimentationskoeffizient mit der früher (1) angegebenen Gleichung identisch und wurde schon vorher auf „quasithermodynamischem" Wege von mehreren Autoren abgeleitet, so von Schulz (8), Lamm (9) sowie Baldwin und Ogston (10).

Für eine ideal verdünnte Lösung gilt:

$$c_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T,P} = RT, \; \tilde{V}_2 = \lim_{c_2 \to 0} \tilde{V}_2 \equiv \tilde{V}_2^0, \; \varrho = \varrho_{01}, \qquad [44]$$

worin $R$ die Gaskonstante und $\varrho_{01}$ die Dichte des reinen Lösungsmittels ist. Damit folgt aus Gl. [43] die Formel von Svedberg (11), die, strenggenommen, ein Grenzgesetz für unendliche Verdünnung darstellt:

$$M_2 \frac{D}{s} = \frac{RT}{1 - \tilde{V}_2^0 \varrho_{01}}. \qquad [45]$$

Betrachtet man eine ideale Mischung (die allerdings im Falle einer hochmolekularen Lösung nur hypothetische Bedeutung hat) bei beliebiger Konzentration, so gilt bei Beachtung von Gl. [6] bis [8] wegen $V_i = V_{oi}$:

*) Vgl. De Groot und Mitarbeiter (5).
**) Vgl. Haase (6).

$$x_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = RT,\ V_1 c\,(M_2 - V_2\varrho)$$
$$= x_1(M_2 V_{01} - M_1 V_{02})\,\frac{V_{01}}{\bar{V}^2}. \quad [46]$$

Einsetzen von Gl. [46] in Gl. [42] ergibt:

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{V_1 c\,(M_2 - V_2\varrho)} = \frac{RT\,\bar{V}^2}{x_1 V_{01}(M_2 V_{01} - M_1 V_{02})}. \quad [47]$$

Für nichtideale Mischungen beliebiger Konzentration kann Gl. [42] bzw. [43] in verschiedenen Formen geschrieben werden. Wir beschränken die weitere Diskussion auf zwei Ausdrücke, die von praktischer Bedeutung bei hochmolekularen Lösungen sind.

Eine relativ gute Näherung für das thermodynamische Verhalten von hochmolekularen Lösungen stellt der sog. „halbempirische Ansatz von Huggins" dar[6]). Für das chemische Potential $\mu_2$ des Hochpolymeren als Funktion des Volumenbruches $\varphi$ gilt nach diesem Ansatz:

$$\frac{\mu_2 - \mu_{02}}{RT} = \ln\varphi - (r-1)(1-\varphi) + r\chi(1-\varphi)^2. \quad [48]$$

Hierin ist $\mu_{02}$ das chemische Potential der reinen Komponente 2 und $\chi$ ein empirischer Parameter, der von $T$ und $P$ abhängt und aus Messungen des Dampfdruckes oder osmotischen Druckes bestimmt werden kann. Es folgt aus Gl. [4]:

$$x_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \frac{x_2}{\varphi}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}\right)_{T,P}\varphi\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \varphi}\right)_{T,P}$$
$$= [r - (r-1)\varphi]\,\frac{\varphi}{r}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \varphi}\right)_{T,P}. \quad [49]$$

Damit ergibt sich für den Ansatz [48] aus Gl. [42]:

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{V_1 c\,(M_2 - V_2\varrho)}\left\{1 + \left[\frac{(r-1)^2}{r} - 2r\chi\right]\varphi - \left[\frac{(r-1)^2}{r} - 2(2r-1)\chi\right]\varphi^2 - 2(r-1)\chi\varphi^3\right\}. \quad [50]$$

Hieraus ist bei Vergleich mit Gl. [47] ersichtlich, daß gegenüber dem Ausdruck für ideale Mischungen schon im Falle des einfachen Ansatzes [48] Korrekturterme bis zur dritten Potenz des Volumenbruches zu berücksichtigen sind.

Die zweite Darstellungsweise hat das explizite Auftreten von $M_2$, des „Molekulargewichtes" des gelösten Stoffes bei einer hochmolekularen Lösung, zum Ziel. Hier geht man von der bekannten Reihenentwicklung des osmotischen Druckes $\Pi$ nach Potenzen von $\varrho_2$ aus. Es gilt bei Vernachlässigung der Kompressibilität für eine beliebige binäre Nichtelektrolytlösung:

$$\Pi = \frac{\mu_{01} - \mu_1}{V_1} = \frac{RT}{M_2}\varrho_2 + B^*\varrho_2^2 + C^*\varrho_2^3 + \cdots \quad [51]$$

Hierin ist $\mu_{01}$ das chemische Potential des reinen Lösungsmittels, $B^*$ der „zweite Virialkoeffizient", $C^*$ der „dritte Virialkoeffizient", usw. Die Größen $B^*$, $C^*$, ... sind demgemäß ohne Kenntnis des Molekulargewichtes $M_2$ aus dem Konzentrationsverlauf des osmotischen Druckes experimentell ermittelbar. Sie können auch durch Dampfdruckmessungen oder aus der Lichtzerstreuung bestimmt werden. Mit Hilfe der Gibbs-Duhemschen Beziehung in der Form

$$c_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{T,P} + c_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{T,P} = 0$$

und der aus Gl. [2] folgenden Beziehung

$$\varrho_i = M_i c_i\ (i = 1, 2)$$

leitet man aus Gl. [43] und [51] folgende Gleichung ab, wenn man die partiellen Volumina als konzentrationsunabhängig voraussetzt[7]) und Gl. [9] beachtet:

$$\frac{D}{s} = -\frac{c_1}{1 - \tilde{V}_2\varrho}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varrho_2}\right)_{T,P}$$
$$= \frac{\tilde{V}_1\varrho_1}{M_2(1 - \tilde{V}_2\varrho)}\,(RT + 2B^*M_2\varrho_2 + 3C^*M_2\varrho_2^2 + \cdots). \quad [52]$$

Diese Beziehung geht für den Fall hoher Verdünnung ($\tilde{V}_1\varrho_1 \approx 1$) in eine schon von Schulz (8) angegebene Formel über. Lösen wir Gl. (52) nach $M_2$ auf, so erhalten wir mit Gl. [6]:

$$\frac{RT}{M_2} = \frac{D(1 - \tilde{V}_2\varrho)}{s\,\tilde{V}_1(\varrho - \varrho_2)} - (2B^*\varrho_2 + 3C^*\varrho_2^2 + \cdots). \quad [53]$$

Nach dieser allgemeinen Gleichung kann das Molekulargewicht $M_2$ einer hochmolekularen Substanz aus Messungen der reinen Diffusion ($D$), der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge ($s$), der Dichte der Lösung ($\varrho$, $\tilde{V}_1$ und $\tilde{V}_2$) und des osmotischen Druckes, des Dampfdruckes oder der Lichtzerstreuung ($B^*$, $C^*$, ...) ermittelt werden, wenn alle diese Größen für dieselbe Konzentration $\varrho_2$ bzw. denselben Konzentrationsbereich bestimmt worden sind.

Herrn Prof. E. Jenckel danke ich dafür, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht hat.

*Zusammenfassung*

Die allgemeinen Beziehungen für das Sedimentationsgleichgewicht und für den Zusammenhang zwischen Diffusion und Sedimentation bei binären Lösungen werden abgeleitet und diskutiert. Dabei wird gezeigt, wie einige einfache Formeln, die z. T. schon in

[6]) Vgl. hierzu Guggenheim (12) und Haase (13).

[7]) Diese Voraussetzung wird im allgemeinen schon bei der Auswertung der Messungen von $D$ und $s$ (vgl. oben) implizit eingeführt.

der Literatur bekannt sind, aus den allgemeinen Gleichungen für gewisse Spezialfälle folgen. Es wird insbesondere die Verknüpfung zwischen dem Diffusionskoeffizienten, dem Sedimentationskoeffizienten und dem Molekulargewicht im Falle einer binären hochmolekularen Lösung beliebiger Konzentration angegeben.

*Schrifttum*

1) Haase, R., Kolloid-Z. **138**, 105 (1954).
2) van der Waals, J. D. und Ph. Kohnstamm, Lehrbuch der Thermostatik, 1. Teil, S. 273 (Leipzig 1927).
3) Guggenheim, E. A., Thermodynamics, S. 355 (Amsterdam 1950).
4) Svedberg, The und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, S. 44 (Dresden und Leipzig 1940).
5) Hooyman, G. J., H. Holtan jr., P. Mazur und S. R. De Groot, Physica **19**, 1095 (1953).
6) Haase, R., Erg. exakt. Naturwiss. **26**, 56 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952).
7) Haase, R., Z. Naturforschg. **8a**, 729 (1953).
8) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. **193**, 168 (1944).
9) Lamm, O., Acta chem. Scand. **7**, 173 (1953).
10) Baldwin, R. L. und A. G. Ogston, Trans. Faraday Soc. **50**, 749 (1954).
11) Svedberg, The, Kolloid-Z. (Zsigmondy-Festschrift) **36**, 53 (1925).
12) Guggenheim, E. A., Mixtures (Oxford 1952).
13) Haase, R., Thermodynamik der Mischphasen (im Druck).

*From the Chemistry Department Lucknow University, Lucknow (India)*

# Finely Divided Solids as Emulsifiers – Part I

**Emulsions stabilised by hydroxides or hydrous oxides of metals**

*By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava*

*With 1 figure and 4 tables*

(Eingegangen am 29. September 1955)

## *Preface*

It is well known that finely divided solids may promote emulsification of oil-in-water or water-in-oil, but their use in industry is limited due to coarseness and instability. Solid emulsifiers have a limited use in the stabilization of bitumen emulsions and a number of patents have been obtained where aluminium hydroxide is used as an agent. Very little academic work on the solid emulsifiers has been done. It is the object of the present series of papers to make a comprehensive examination of the finely divided solids used as emulsifying agents and to make a quantitative survey of the different types of solid emulsifying agents with a view to assessing their industrial efficiency.

## *Introduction*

The first extensive survey of solids as emulsifying agents was made by Pickering (2) who found that the basic sulphates of iron, copper, nickel, zinc and aluminium in a moist condition act as efficient agents for dispersing mineral oil in water. It is known that many other solids like calcium carbonate, lead arsenate, fine clay etc even in a dry state can promote emulsification of oil but these are of a type of quasi-emulsions which are extremely unstable. Pickering (3) believed that emulsification depended on the size of particle of the agents and the size of the emulsions globules varied directly with the size of particle of the agents. He also suggested that the fundamental condition of the formation of oil in water emulsions is that the agents must be more easily wetted by water than by oil. Briggs (4) showed that the ferric hydroxide, arsenic sulphide, and silica promote oil in water emulsions with both benzene and kerosene. On the other hand carbon black, rosin, lanolin promote the emulsification of water in benzene or kerosene. Schlaepfer (5) formulated that "insoluble particles which are more easily moistened by oil than by water, will have a tendency to facilitate emulsification of water in oil. Thus he prepared a stable emulsion of 70 parts of water in 30 parts of kerosene by one part of American soot. Attempts to prepare oil in water emulsions with carbon black failed as noted by Moore (6). Weston (7) noted both types of emulsions with colloidal clay. Woodman (8) verified this and explained the formation of dual emulsions as due to chemical interaction of the fatty acids and other liquids which formed emulsifying agents with sodium hydroxide and calcium hydroxide resulting from the hydrolysis of the clay. Cheesman and King (9) have shown that with the same solid it is possible to prepare both types of emulsions merely by the adoption of suitable methods of shaking.

An extensive survey of the use of finely divided solids as agents was done by Bechold, Dede and Reiner (10). They found that the formation of emulsions depended upon (a) the grain size of the powder, the smaller the grains the better is the emulsion, (b) the quantity of the powder, the more is available the more globules can be covered until a maximum is reached.

Most of the solids are useless for stabilisation of oils in strongly acids solutions. The use of inert solids has been suggested by many experimenters. King and Mukerjee (11) were able to prepare stable emulsions in mineral acids by means of bauxite, from which soluble impurities had been dissolved by hydrochloric acid.

From the survey of the solids used as agents, it will be seen that the property of emulsification is possessed by a large number of them, but due to coarseness and instability they are rarely used in industry. The lack of any quantitative survey of the stabilities of emulsions stabilised by finely divided solids require extensive work and we hope to attempt this in a series of papers.

*Emulsions stabilised by hydroxides or hydrated oxides of metals*

Of the hydroxide agents, only aluminium hydroxide, ferric hydroxide and lanthanum hydroxide have received some attention.

Briggs (4) reported that ferric hydroxide can promote oil in water emulsions. Van der Minne (18) has reported that emulsifying properties of a ferric hydroxide sol are developed on partial coagulation. Moeller (13) noted that lanthanum hydroxide precipitate formed emulsions with benzene, and xylene but not with ether, isoamyl alcohol, carbon tetrachloride or chloroform. Aluminium hydroxide (14) or colloidal aluminium hydroxide plus a protein (15) have been used in the emulsification of bitumen. Bhatnagar (16) used hydroxides of zinc, lead and aluminium in rather low concentrations and found that water in oil emulsions resulted. King and his collaborators found that in spite of extreme care so far as purity is concerned, these hydroxides gave oil in water emulsions. King, Bennister and Thomas (17), have made a general survey of solid emulsifying agents with special reference to the hydrous oxides and hydroxides and are of opinion that hydroxide or hydrated oxide stabilised emulsions are fairly stable, though coarse.

*Experimental*

The hydrous oxides and the hydroxides of some seventeen metals are precipitated by a number of methods, and used for the emulsification of kerosene oil in water. The precipitations are carried out under different conditions, so that the effect of the physical state of the precipitates may be made clear. The effect of ageing of the precipitate has been also studied as far as emulsification property is concerned, because it has been seen earlier that the precipitates some-times improved vastly and at times deteriorated considerably on keeping. The emulsions are first made by intermittent shaking, 50 cc of the oil being added in small quantities at a time to 50 cc of one p.c. suspension of the precipitates in water. Homogenisation was carried out by a small domestic cream machine by forcing the hand shaken emulsion through it twelve times. The resulting emulsion gave results comparable with large output industrial machines. Size frequency analysis is done immediately after preparation and at different intervals of time by a technique first given by King and Mukerjee (1). All the methods of precipitation of hydroxides or hydrous oxides are well known and it is therefore not necessary to give details. Only the physical state of the precipitate is given in the summarised table given below. The numbers refer to emulsion numbers.

Aluminium. [1] Concentrated sodium hydroxide added to aluminium sulphate solution at 18° C gave a granular precipitate which showed no improvement on ageing. [2] That at 100° C was gelatinous and improved on ageing. [3] On boiling the last precipitate for four hours a very smooth, highly dispersed product resulted (aged alumina). [4] Addition of sodium carbonate solution to dilute ammonium alum at 100° C gave a very gelatinous precipitate. [5] A similar precipitate was obtained at 18° C. [6] Dilute ammonia added to cold dilute aluminium sulphate gave a smooth translucent paste which did not improve on ageing.

Zinc. [7] Concentrated ammonia added to 25 p. c. zinc sulphate solution gave a gelatinous precipitate which becomes granular on ageing. [8] Concentrated sodium hydroxide added to 25 p. c. zinc sulphate solution gave a cream like paste. [11] By Bhatnagar's (18) method a similar precipitate as in [8].

Magnesium. [9] Excess of 0.88 ammonia added to 10 p. c. magnesium sulphate gave a sticky gelatinous precipitate. [10] Dilute ammonia added to 2 p. c. magnesium sulphate gave a highly dispersed gelatinous precipitate [12] 10 p. c. magnesium sulphate solution with sodium hydroxide at 18° C gave a gelatinous precipitate which deteriorated rapidly. [13] Additions of dilute ammonia to dilute magnesium chloride in the cold gave a highly dispersed gelatinous precipitate. [14] Very dilute ammonia added to magnesium chloride at 5° C gave a highly dispersed bluish suspension.

Cupric Copper. [17] 0.88 ammonia added to saturated copper sulphate gave a blue gelatinous precipitate. [18] Dilute ammonia added to dilute copper sulphate at 0° C gave a blue gelatinous highly dispersed precipitate.

Beryllium. [19] Dilute ammonia added to dilute beryllium nitrate gave a white gelatinous precipitate. [20] Sodium hydroxide added to 25 p. c. beryllium nitrate at 18° C gave a white gelatinous precipitate. [21] Hot sodium carbonate gave a granular precipitate.

Cadmium. [22] Dilute ammonia added to dilute cadmium sulphate solution gave granular precipitate which showed improvement on ageing in 14 days.

Mercury. [23] Concentrated sodium hydroxide solution added to saturated mercuric chloride solution gave a smooth orange paste. [24] Addition of ammonia to a saturated mercuric chloride solution gave a flocculent mass.

Tin. [25] Ammonia added to warm stannous chloride diluted with large amount of water gave white finely dispersed cream.

Iron. [26] Ammonia (1:3) added to ferric chloride solution gave a reddish brown highly gelatinous precipitate.

Manganese. [27] Ammonia (1:3) added to manganese sulphate gave a brownish gelatinous precipitate.

Cobalt. [28] Sodium hydroxide and cobalt chloride gave a greenish blue gelatinous precipitate.

Nickel. [29] Sodium hydroxide added to nickel sulphate solution gave a greenish and very gelatinous precipitate.

Chromium. [30] Addition of ammonia to chrome alum gave a greenish gelatinous precipitate.

Thorium. [32] Thorium oxide was used as such. [33] Thorium oxalate and sodium hydroxide in concentrated solution gave a thick white precipitate.

Titanium. [34] Sodium hydroxide added to titanic sulphate gave a creamy pale yellow precipitate.

Lanthanum. [36] Sodium hydroxide added to hot solution of lanthanum chloride gave a voluminous precipitate. [37] Sodium hydroxide added to hot solution of lanthanum nitrate also gave a similar precipitate.

*Results and Discussion*

A large number of hydroxide or hydrated oxide stabilised emulsions of kerosene in water were made up and size frequency analysis done on them immediately after preparation and at different times thereafter. The results are too numerous to quote in full but a representative selection is given in table 1. The number of emulsions refer to the summarised results of table 2, the suffix to the length of the time in days which elapsed between emulsification and analysis.

The results collected in table 1 show immediately that the hydroxide or hydrated oxide stabilised emulsions are all coarse, the initial area of interface (table 2) being of the same order as that of hand shaken soap stabilised emulsions of King and Mukerjee (1). This magnitude of interfacial area means that these emulsions must cream rapidly but due to high viscosity it is somewhat retarded.

King and Mukerjee (1) have noted that soap stabilised emulsions were initially very highly dispersed, the largest number of globules being of an average dia of 0.5 $\mu$, but the emulsions deteriorated rather rapidly and in a month there was much separation of oil. The gelatin stabilised emulsions while originally less highly dispersed was much more stable. Even the hand shaken emulsions which were much coarser and there were many particles of dia larger than 7.5 $\mu$ and some were as large as 42.5 $\mu$ were hardly less stable. The emulsions stabilised by aluminium hydroxide in spite of its coarseness showed a still higher stability. It thus appears that emulsion stability is not in general a function of the degree of dispersion.

It is generally agreed that the stability of an emulsion is due to the presence of an adsorbed film at the interface, consisting of (a) a coherent mechanically strong gel (b) an oriented unimolecular layer or (c) tightly packed solid particles. It is the changes at the interface which contribute to the stability or instability of the emulsions. From the point of view of emulsion stability the distribution of the various droplet sizes is then less important than the variation of the total interface with time. We have therefore collected in table 2 the values of the total interface per gram of oil as calculated from size frequency analysis of emulsions at different intervals of time. The figures in bracket indicate the p.c. of the total volume which has separated as free oil. It will be seen that the area of interface decreases regularly with time and that in the less stable emulsions, the rate of decay appears to be great. The change of specific area with time is plotted for all emulsions, typical ones being shown in fig. I. The curves representing

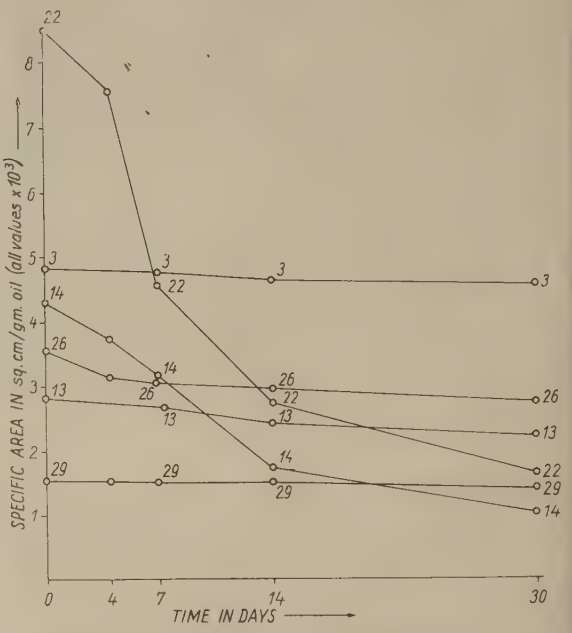



Fig. 1. Change of specific area against time

the degradation of emulsion stabilised by different hydroxides are very similar, and hence the slope may be used to give a quantitative picture of the stability. Accordingly the slope of each curve has been measured and divided by the initial specific area of interface to give the rate of decrease per unit area of interface; this is termed the instability factor $\left(\frac{ds}{dt}\right)$ and is defined as the decrease of each sq. cm of fresh emulsion per day. The reciprocal of this is a direct measure of emulsion stability ($\xi$).

Most of the hydroxide or hydrated oxide stabilised emulsions separated little or no free oil on standing for a month and in fact some of the samples stabilised by hydroxides of Cr, Fe, Ni, Mg, Th, Sn, and aged alumina lasted for a period of six months to one year, without much separation of oil and breaking. Emulsions stabilised by hydroxides of Cr, Fe, Ni, with specific interface of $3.933 \times 10^3$, $3.653 \times 10^3$, $1.543 \times 10^3$, have high stabilities of $56.25 \times 10^3$, $52.24 \times 10^3$, $57.30 \times 10^3$, whereas emulsions stabilised by hydroxides of Cu, Be, Cd, La, with initial interface of $5.426 \times 10^3$, $6.115 \times 10^3$, $8.521 \times 10^3$, $5.685 \times 10^3$, have stabilities $15.76 \times 10^3$, $16.80 \times 10^3$, $31.80 \times 10^3$, $23.68 \times 10^3$. Once again the lack of connection between fineness of dispersion and stability is evident with these emulsions.

In some of the emulsions there is a slight initial rapid decrease for example in the case of Mg when the

Table 1

Percentage distribution of oil droplets of different size in homogenised kerosene oil emulsions

| Mean dia ($\mu$) | $5^0$ | $5^4$ | $5^7$ | $5^{14}$ | $5^{30}$ | $10^0$ | $10^4$ | $10^7$ | $10^{14}$ | $10^{30}$ | $30^0$ | $30^4$ | $30^7$ | $30^{14}$ | $30^{30}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 25.86 | 20.13 | 18.18 | 3.64 | 3.45 | 46.66 | 43.04 | 40.13 | 33.13 | 26.63 | 12.02 | 11.30 | 10.42 | 3.77 | — |
| 10 | 43.97 | 40.97 | 37.66 | 14.54 | 6.90 | 11.12 | 11.26 | 10.50 | 7.83 | 7.69 | 40.33 | 39.07 | 32.67 | 26.79 | 18.02 |
| 15 | 21.55 | 20.14 | 20.14 | 18.10 | 3.45 | 8.89 | 8.61 | 9.25 | 11.45 | 11.84 | 34.82 | 33.91 | 34.86 | 36.42 | 30.45 |
| 20 | 5.17 | 6.94 | 7.79 | 3.64 | 4.60 | 11.12 | 11.26 | 9.88 | 9.64 | 10.06 | 5.09 | 7.09 | 8.62 | 13.02 | 27.75 |
| 25 | 3.45 | 4.87 | 5.20 | 7.28 | 3.45 | 6.66 | 6.62 | 6.79 | 7.83 | 10.06 | 4.48 | 4.60 | 5.61 | 7.36 | 8.11 |
| 30 | | 3.47 | 2.59 | 5.46 | 4.60 | 4.44 | 5.96 | 6.79 | 7.83 | 8.28 | 2.24 | 2.68 | 3.81 | 7.17 | 7.93 |
| 35 | | 2.78 | 2.59 | 7.28 | 9.20 | 5.93 | 5.30 | 6.79 | 9.44 | 10.06 | 1.02 | 1.35 | 3.41 | 3.59 | 4.32 |
| 40 | | | 2.59 | 9.10 | 13.80 | 5.18 | 6.62 | 7.39 | 7.83 | 9.47 | | | 0.60 | 1.32 | 1.08 |
| 45 | | | 3.26 | 7.28 | 13.80 | | 1.33 | 2.47 | 3.01 | 2.96 | | | | 0.56 | 1.62 |
| 50 | | | | 9.10 | 12.63 | | | | 3.01 | 2.96 | | | | | 0.72 |
| 55 | | | | 5.46 | 11.50 | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | 9.10 | 12.63 | | | | | | | | | | |
| | Free Oil Agent | | | 7 p.c., $Al(OH)_3$ | 18 p.c. | | | $Mg(OH)_2$ | 2 p.c., | 8 p.c. | $Cr(OH)_3$ | | | no., | no. |

Table 2

Specific area, stabilities and separation of oil from emulsions on various interval of times

| Emulsion No. | Specific area in $cm^2/gm$ oil (all values $\times 10^3$) | | | | | Stabilities (all values $\times 10^3$) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Immediately | on 4th day | on 7th day | on 14th day | on 30th day | on 14th day ($\xi$) | on 30th day ($\xi$) |
| 1 | 5.31 | — | 4.76 | 4.7 | 4.22 | 8.6 | 12.6 |
| 2 | 5.392 | — | 5.232 | 5.144 | 5.028 | 45.0 | 67.3 |
| 3 | 4.805 | — | 4.718 | 4.61 | 4.573 [36] | 78.45 | 183.45 |
| 4 | 2.042 | 1.969 | 1.893 [4] | 1.529 [6] | Broken | 9.24 | 0 |
| 5 | 4.699 | 3.426 | 2.14 | 1.335 [14] | 0.843 [32] | 10.08 | 38.27 |
| 6 | 6.965 | 4.014 | 3.714 | 2.881 [10] | Broken | 12.23 | 0 |
| 7 | 2.283 | 2.023 [4] | 1.543 [11] | 1.38 [21] | 0.967 [40] | 21.72 | 26.1 |
| 8 | 4.46 | 3.719 | 3.074 [10] | 2.852 [15] | 2.185 [24] | 42.43 | 27.52 |
| 9 | 5.356 | 4.341 | 3.967 [2] | 2.54 [26] | Broken | 6.5 | 0 |
| 10 | 2.496 | 2.350 | 2.257 | 1.997 [4] | 1.68 [20] | 14.15 | 28.5 |
| 11 | 5.268 | 4.902 | 2.296 [2] | 3.229 [6] | 2.06 [20] | 8.5 | 16.04 |
| 12 | 3.046 | 2.890 [2] | 2.496 [10] | 1.981 [24] | Broken | 9.24 | 0 |
| 13 | 2.802 | — | 2.688 | 2.439 | 2.205 [10] | 19.94 | 45.8 |
| 14 | 4.301 | 3.725 | 3.199 | 1.717 | 1.027 [36] | 5.126 | 24.4 |
| 17 | 2.932 | 4.646 | 2.45 | 2.26 [9] | 1.617 [21] | 33.6 | 19.66 |
| 18 | 5.426 | 5.092 | 5.067 | 3.73 [6] | 2.334 [16] | 6.94 | 15.76 |
| 19 | 3.367 | 3.48 | — | 2.508 | 2.049 [16] | 9.01 | 27.42 |
| 20 | 5.316 | 4.778 | 4.632 [2] | 3.583 [6] | 3.056 [10] | 8.68 | 43.3 |
| 21 | 6.115 | 5.5 | 4.093 [3] | 3.8 [5] | 2.493 [11] | 34.7 | 16.8 |
| 22 | 8.521 | 7.531 | 4.564 [4] | 2.706 [10] | 1.631 [18] | 7.663 | 31.8 |
| 23 | 4.309 | 3.446 | 2.665 [2] | 2.25 [5] | 1.707 [10] | 17.29 | 35.1 |
| 24 | 5.973 | 4.982 | 3.53 | 2.908 [2] | 2.137 [10] | 17.35 | 30.73 |
| 25 | 2.762 | 2.615 [1] | 2.606 [5] | 2.229 [8] | 2.047 [12] | 11.96 | 52.7 |
| 26 | 3.563 | 3.148 | 3.078 | 2.948 | 2.718 | 52.24 | 52.24 |
| 27 | 2.569 | 2.29 | 2.199 [1] | 1.825 [4] | 1.74 [12] | 12.09 | 14.72 |
| 28 | 5.37 | 3.7 | 3.362 [2] | 3.001 [6] | 2.46 [15] | 38.21 | 40.79 |
| 29 | 1.543 | 1.510 | 1.502 | 1.501 | 1.428 | 24.54 | 57.30 |
| 30 | 3.933 | 3.791 | 3.284 | 2.977 | 2.724 | 22.3 | 56.25 |
| 32 | 2.989 | 2.731 | 2.609 [2] | 2.193 [4] | 1.893 [13] | 11.16 | 42.75 |
| 33 | 5.6 | 5.13 | 4.082 [1] | 3.577 [2] | 3.179 [8] | 20.9 | 57.42 |
| 34 | 5.554 | 4.957 | 3.91 [3] | 3.466 [5] | 2.93 [11] | 20.12 | 47.37 |
| 36 | 5.685 | 4.498 | 4.846 | 3.764 [3] | 2.845 [6] | 9.1 | 23.68 |
| 37 | 5.796 | 5.362 | 4.483 | 3.28 [4] | 2.105 [7] | 9.28 | 20.22 |

initial area was $4.301 \times 10^3$, and fell to $1.717 \times 10^3$ in 14 days, while after a further period of 16 days the area was still $1.027 \times 10^3$, it is more difficult with these emulsions to give a quantitative value to the stability. The time of half break may give a quite misleading value, since the initial drop in specific area is balanced by the slow drop in the latter 16 days. Consequently we have given for comparative study the stabilities both during the initial rapid change and during the secondary slow change. In table 2 therefore we tabulated in the last two vertical columns the stability ($\xi'$) during the first 7 or 14 days and ($\xi$) during the latter part of the history of each emulsion.

In most cases there is a rise in stability and in some a considerable difference between these two values is noticeable. It thus appears from the data of table 2 that no single numerical value can be obtained which will express the stability of these emulsions; never-

theless it is more obvious than ever that behaviour of the emulsions can not be predicted merely from the size frequency analysis. The emulsions most finely dispersed and with high specific area are in no way more stable than the coarser system with less initial specific area.

During the course of this research it has been noticed that hydroxides or hydrated oxides of some metals give more stable emulsions with little oil separation when kept for one month than others. With this view the hydroxides or hydrated oxides are classified into two groups, one with stability greater than 40 and the other less than 40.

Class I Aged Al, Cr, Fe, Th, Ti, Sn.

Class II Cd, Mg, Hg, Zn, Be, Mn, Cu, Co, La.

From these results it is tempting to conclude that polyvalent metals with valence of three or more are better emulsifiers, Ni, Sn, and La are exceptions. Perhaps the excess of alkali used in the precipitation of nickelous hydroxide increased the porosity of the product (19). In the case of tin the emulsion was rather coarse and difficult to dilute as observed by King. The voluminous white precipitate of lanthanum hydroxide is apparently not of a gelatinous type like that of Al, Cr, and Fe.

*Effect of precipitation under different conditions*

Practically in all cases precipitation under one set of conditions produced hydrous precipitate capable of stabilising an emulsion for considerable periods of time, whilst the same precipitate under different conditions appeared in a more granular form incapable of producing very stable emulsions.

Mg [13] gave a very good emulsion with stability $45.80 \times 10^3$. While Mg [14], Mg [9], Mg [10], Mg [12] gave emulsions of varying stabilities ranging from $6.5 \times 10^3$ to $28.5 \times 10^3$. Be [20] gave emulsion with stability $43.3 \times 10^3$ while. Be [19] and Be [21] had stabilities $27.42 \times 10^3$ and $16.8 \times 10^3$. Aluminium hydroxide was found to be efficient as an emulsifying agent, the samples forming emulsions of stabilities between $8.6 \times 10^3$ to $183.4 \times 10^3$. Thus the quality of emulsion seems to depend as much on the physical state (and hence method of preparation) of the hydroxide as on its chemical constitution.

In general, those precipitates of a fine consistency and capable of fine dispersion are found to be the most successful in promoting stable emulsions.

*Effect of ageing of hydroxides*

Ageing signifies the changes in properties which a freshly formed hydrous oxide undergoes on standing. With some hydroxides like chromium hydroxide the effect of ageing was nil. The precipitate remained gelatinous and of fine consistency on boiling or allowing it to stand for a week. But copper, Mg, Ti, Zn hydroxides, the precipitates which were originally, when freshly prepared, of a smooth gelatinous consistency, became granular in a couple of days and thereby lost their ability to produce stable emulsions. This physical change can be expected as due to the effect of ageing on the crystal structure of these compounds.

On the other hand, a few hydroxides especially aluminium hydroxide improved vastly in emulsifying property on ageing. Al [3] precipitated by adding conc. sodium hydroxide to aluminium sulphate at 100° C when boiled for four hours, a very highly dispersed smooth gelatinous product was obtained which gave emulsion of very high stability. Here the soluble alumina originally precipitated tended to change into an insoluble product which was more gelatinous than before on ageing.

It is clear that stability of an emulsion is determined not only by the physical state of the precipitate when freshly prepared but also to the subsequent changes taking place on the tightly packed solid particles at the interface.

*Effect of calcium chloride on the stability of emulsions*

0.5 c.c. of $\frac{N}{50}$ calcium chloride was added to 10 c.c. of each emulsion and the effect of this electrolyte on emulsion stability was studied by making the size frequency analysis.

In table 3 are given some typical data which show the antagonistic influence of Ca ions on specific area and stability of emulsions. Calcium chloride is chosen as a typical electrolyte of the type which is so destructive of most emulsions.

Table 3

Effect of calcium chloride on the specific area and the stability of emulsions

| Emulsion No. | Initial specific area (all values × 10) | | Stabilities (all values × $10^3$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pure emulsions | Emulsions and $CaCl_2$ | on 14th day pure emulsion ($\xi'$) | on 14th day emulsion and ($CaCl_2$) ($\xi'$) | on 30 day pure emulsion ($\xi$) | on 30th emulsion and $CaCl_2$ ($\xi$) |
| 13 | 2.802 | 2.800 | 19.94 | 19.90 | 45.8 | 45.6 |
| 17 | 2.932 | 2.930 | 33.6 | 33.2 | 19.66 | 19.54 |
| 25 | 2.762 | 2.760 | 11.96 | 11.91 | 52.7 | 52.4 |
| 26 | 3.563 | 3.560 | 52.24 | 52.20 | 52.24 | 52.00 |
| 27 | 2.569 | 2.561 | 12.09 | 12.00 | 14.72 | 14.68 |
| 30 | 3.923 | 3.916 | 22.3 | 22.00 | 56.25 | 56.22 |

With the hydroxide agent the effect was very small. Thus Cr [30], Cu [17], Mg [13], Sn [25], Fe [26], Mn [27] were hardly less stable on the addition of calcium chloride.

*Effect of acid on the stability of emulsions*

The effect of adding HCl 6.5 c.c. of $\frac{N}{50}$ hydrochloric acid being added to 10 c.c. of each emulsion is shown in table 4. Both the decrease in specific area and the effect on stability was similar to that of calcium ions but the effect was greater to some extent.

Table 4

Effect of hydrochloric acid on the specific area and the stability of emulsions

| Emulsion No. | Initial specific area (all values × $10^3$) | | Stabilities (all values × $10^3$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pure emulsions | Emulsions and HCl | on 14th day pure emulsion ($\xi'$) | on 14th day emulsion and HCl ($\xi'$) | on 30 day pure emulsion ($\xi$) | on 30th day emulsion and HCl ($\xi$) |
| 13 | 2.802 | 2.799 | 19.94 | 19.90 | 45.8 | 45.2 |
| 17 | 2.932 | 2.900 | 33.6 | 33.01 | 19.66 | 19.21 |
| 25 | 2.762 | 2.710 | 11.96 | 11.88 | 52.7 | 52.0 |
| 26 | 3.563 | 3.500 | 52.24 | 52.10 | 52.24 | 52.00 |
| 27 | 2.569 | 2.512 | 12.09 | 11.99 | 14.72 | 14.25 |
| 30 | 3.923 | 3.902 | 22.3 | 22.00 | 56.25 | 56.11 |

*Conclusion*

The present investigation shows that hydrous oxides and hydroxides of metals, except hydrous silica, have the property of promoting oil in water emulsions. These emulsions although coarse are fairly stable. The coarseness is due to the fact that solid agents do not reduce surface tension, which favours emulsification of oil. The high stability supports our previous statement that emulsion stability is unrelated to the degree of dispersion, although for a given system there may be a range of dispersion corresponding with optimum stability. The physical state of the precipitate have much to do with the stability of an emulsion. Generally gelatinous precipitates capable of absorbing water or fine precipitates of smooth consistency are the most successful in promoting stable emulsions. There may be valency effect on the stabilities. Polyvalent metals produce better and more stable emulsions. These solid stabilised emulsions are immune to the effect of electrolytes and acids. Ageing of the precipitate brings about remarkable changes on the emulsifying properties of the precipitates.

We are led to believe that most of the hydroxides or hydrated oxide of metals, when suitably precipitated can bring about emulsification of oils in water. Some of them, especially Cr, Fe, Al, Cu, Hg, can be used in industry, medicine and pharmacy.

*Acknowledgement*

The authors wish to acknowledge their gratefulness to Dr. A. C. Chatterje, D. Sc., Dr. Ing. (Berlin), Professor and Head of the Chemistry Department Lucknow University for providing all laboratory facilities and to the authorities of S. R. G. C., U. P. for giving monetary help.

*Summary*

In the first paper results on emulsions stabilised by hydroxides or hydrated oxides of a large number of metals precipitated by a number of methods are reported. By means of the size frequency technique of King and Mukerjee (1), these emulsions have been examined and the distribution of their globules measured. The total area of interface per gram of emulsified oil has been calculated for each emulsion and this is found to decrease linearly with time; the reciprocal of this decrease is defined as emulsion stability ($\xi$). All the hydroxide or hydrated oxide stabilised emulsions are of the oil in water type. It is seen that moist precipitates are always better emulsifiers than dry substances. The physical state of the precipitates appear to be a very important factor, generally highly gelatinous or extremely fine precipitate easily dispersable being much more efficient than granular precipitate. The same hydroxide precipitated by different methods from different concentrations of the solutions at different temperature gave emulsions with different stabilities. The effect of ageing has also been studied. Some of them improved very much in their efficiency especially aluminium hydroxide. It is also seen that some of these fine precipitates, tended to become granular in a week's time and the emulsions, originally stable, deteriorated after the fourteenth day, while some whose stability was less in the first fortnight tended to become very stable in the second fortnight. It has also been observed during the course of this research that polyvalent metals with valencies ranging from 3 onwards gave very stable emulsions with little or no oil separation in six months. The hydroxide stabilised emulsions are fairly insentive to the addition of electrolytes and to heat. In general we conclude that emulsions stabilised by highly gelatinous or easily dispersable fine precipitates give stable emulsions although coarse and there is a distinct valency effect on the emulsifying properties of the hydroxides or hydrated oxides of metals.

*Zusammenfassung*

In dieser ersten Arbeit werden Ergebnisse berichtet über Emulsionen, die durch Hydroxyde und hydratisierte Oxyde einer großen Anzahl von Metallen auf verschiedene Weise ausgefällt, stabilisiert wurden. Diese Emulsionen wurden mit Hilfe der Größenhäufigkeitsverteilung nach King und Mukerjee geprüft und die Größenverteilung gemessen. Die Gesamtoberfläche pro Gramm emulgierten Öles wurde für jede Emulsion berechnet, und es wurde gefunden, daß sie

mit der Zeit linear abnimmt. Der reziproke Wert dieser Abnahme kann als Definition für die Emulsionsstabilität gelten ($\xi$). Alle so stabilisierten Emulsionen waren vom Typ Öl in Wasser. Feuchte Oxydausfällungen waren stets die besseren Emulsionsmittel als die getrockneten. Der physikalische Zustand der Oxydpräzipitate scheint eine sehr wichtige Rolle zu spielen. Besonders hochgelatinierte oder extrem feinkörnige Präzipitate sind viel stärker wirksam als körnige. Dasselbe Hydroxyd, ausgefällt mit verschiedenen Methoden aus verschiedenen Lösungen bei verschiedener Temperatur, gibt Emulsionen von verschiedener Stabilität. So wurde auch der Alterungseffekt studiert. Einige davon erhöhten sich bei Alterung sehr in ihrer Wirksamkeit, so besonders Aluminiumhydroxyd. Es wurde aber auch festgestellt, daß einige der feindispersen Ausfällungen im Laufe einer Woche körnig zu werden begannen und daß die ursprünglich stabilen Emulsionen sich nach etwa 2 Wochen entmischten, während andere Emulsionen, zunächst weniger stabil, nach etwa 4 Wochen stabiler wurden. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß die höher als dreiwertigen Metalle sehr stabile Emulsionen geben, die auch nach 6 Monaten wenig oder kein Öl abscheiden. Die hydroxydstabilisierten Emulsionen sind gegenüber Zufügung von Elektrolyten und gegen Hitze ziemlich unempfindlich.

Im allgemeinen fanden wir, daß stark gelatinierte oder leicht dispergierbare feine Ausfällungen stabile Emulsionen lieferten und daß ein deutlicher Effekt der Wertigkeit für die Emulsionseigenschaften der Hydroxyde und hydratisierten Metalloxyde existiert.

*Reference*

1) King and Mukerjee, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
2) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907).
3) Pickering, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 129 (1910).
4) Briggs, Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).
5) Schlaepfer, J. Chem. Soc. **113**, 522 (1918).
6) Moore, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 940 (1919).
7) Weston, Chem. Age **4**, 604, 638 (1921).
8) Woodman, J. Phys. Chem. **34**, 299 (1930).
9) Cheeseman and King, Trans. Farad. Soc. **34**, 594 (1938).
10) Reiner, Kolloid-Z. **28**, 6 (1921).
11) King and Mukerjee, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 431 (1938).
12) Vander Minne, Symposium on Hydrophobic Collodics, p. 145 (Amsterdam 1938).
13) Moeller, J. Phys. Chem. **44**, 259 (1940).
14) U. S. P. 1, 869, 381.
15) U. S. P. 1, 759, 913.
16) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **119**, 1760 (1921).
17) King, Bennister and Thomas, J. Soc. Chem. Ind. **59**, 226 (1940).
18) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).
19) Edison, U. S. P. 1083, 356, 1914.

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Kurz-Mitteilungen sichern rasch* ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

***Herausgeber und Verlag***

*Aus dem Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover*

## Über den Reaktionsmechanismus der Vulkanisation von Poly-1, 5-Dienen, insbesondere Naturkautschuk, durch Thiuramdisulfide

*Von Georg Bielstein und Walter Scheele*

(Eingegangen am 8. Mai 1956)

In unseren bisherigen Veröffentlichungen über die Thiuram-Vulkanisation (1) haben wir uns durchweg auf die Wiedergabe und Diskussion der Ergebnisse unserer umfangreichen Experimentaluntersuchungen beschränkt. Wir untersuchten den stofflichen Umsatz der Thiuramdisulfide quantitativ und waren in der Lage, die Kinetik der Thiuram-Vulkanisation darzulegen. Weil solche Untersuchungen für die Technik, die exakte Unterlagen für die Geschwindigkeit von Vulkanisationsreaktionen und deren Temperaturabhängigkeit benötigt, von ganz besonderer Bedeutung sein müssen, legten wir auch bei der Anlage unserer Arbeiten zunächst weniger Augenmerk auf die Erforschung des Reaktionsmechanismus in allen Einzelheiten und übten in den Erörterungen hierüber Zurückhaltung, zumal reaktionskinetische Untersuchungen – wie die Erfahrung lehrt – nicht immer den Schlüssel zur Erklärung des Ganzen liefern.

Inzwischen sind wir aber der Meinung geworden, daß wir einige der von uns gefundenen Ergebnisse herausgreifen können, um uns unter deren Zuhilfenahme zu der Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Thiuram-Vulkanisation äußern zu dürfen. Doch möchten wir bemerken, daß es sich bei den folgenden Ausführungen hierüber um Dinge handelt, die vielleicht einige zutreffende Ansatzpunkte enthalten, im übrigen aber möglicherweise noch nichts Abschließendes darstellen.

Es möge hervorgehoben werden, daß der postulierte Reaktionsmechanismus den u. E. stöchiometrischen, d. h. temperatur- und konzentrationsunabhängigen Umsatz der Thiuramdisulfide zu Zinkdithiocarbaminat erklären muß; und so bildeten die folgenden experimentellen Ergebnisse die Grundlage unserer Überlegungen (2):

1. Der von der Temperatur, der Konzentration des Thiuramdisulfides sowie dessen spezieller Konstitution praktisch unabhängige Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung von Zweidrittel des vorgelegten Thiuramdisulfides bei der Vulkanisation des Naturkautschuks, des Buna sowie beim Umsatz mit Geraniol.

2. Der ebenfalls bei der Vulkanisation des Naturkautschuks mit Tetramethylthiurammonosulfid und Schwefel (1 g-Atom Schwefel je Mol Thiurammonosulfid) beobachtete Zweidrittel-Umsatz des Thiurammonosulfides zum Dithiocarbaminat.

3. Die vergleichsweise sehr langsam verlaufende und „vulkanisationsindifferente" Reaktion des Thiurammonosulfides mit Kautschuk bei Anwesenheit von Zinkoxyd zu Zinkdithiocarbaminat.

4. Die Beobachtung höherer Grenzwerte als 66 Mol% für das Zinkdithiocarbaminat, wenn entweder Schwefel oder aber Thiurammonosulfid im Überschuß vorgelegt werden, d. h. wenn das Mischungsverhältnis, 1 g-Atom Schwefel je Mol Thiurammonosulfid, über- oder unterschritten wird.

5. Die bei der Vulkanisation mittels Thiurammonosulfid und Schwefel bei Temperaturen unterhalb von 120° C vorgelagerte und die Geschwindigkeit der Dithiocarbaminatbildung bestimmende Reaktion des Thiurammonosulfids mit Schwefel mit einer Aktivierungsenergie von 30 kcal.

6. Die Tatsache, daß bei der Vulkanisation mittels Thiurammonosulfid und Schwefel in keinem Stadium der Vulkanisation Thiuramdisulfid im Kautschuk nachgewiesen werden kann, obwohl die Vulkanisation – gemessen an dem Zweidrittel-Umsatz zum Dithiocarbaminat – so verläuft, als wäre Thiuramdisulfid vorgelegt worden.

Zum Zeitpunkt, da wir die Verhältnisse bei der Vulkanisation durch Thiurammonosulfid und Schwefel noch nicht genauer kannten, meinten wir, uns der Auffassung von A. Jarrijon (3) anschließen zu sollen, wonach die Thiuramdisulfide eine reine C-C-Vernetzung hervorrufen. Wir stellten uns vor, daß die Thiuramdisulfide als Dithiocarbaminatradikale, =N—C(S)—S*, in die Reaktion eingreifen und sowohl eine Dehydrierung der α-Methylengruppe bewirken als auch mit der Doppelbindung reagieren, vermochten aber den Zweidrittel-Umsatz auf diese Weise nicht zu erklären. – Zu den von D. Craig und Mitarbeitern (4) diskutierten Reaktionen bei der Thiuram-Vulkanisation konnten wir uns nicht bekennen. Mittlerweile sind wir aber der Ansicht geworden, daß die von diesen Autoren entwickelten Vorstellungen insoweit das Richtige treffen, als sie für eine Vernetzung des Polyisoprens durch Schwefel eintreten.

Zum Ausgangspunkt der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus der Thiuram-Vulkanisation wollen wir die Annahme einer Reaktion der Thiurammono- und Thiuramdisulfide über Radikale machen, möchten aber mit der Formulierung entsprechender Gleichgewichte lediglich zum Ausdruck bringen, welche Möglichkeiten des Reagierens diesen Molekülen innewohnen. Die Reaktionsschemata **(1)**, **(2)** und **(3)** der Formelzusammenstellung zeigen sie.

Da nun das Thiurammonosulfid in „vulkanisationsindifferenter" Reaktion bei Anwesenheit von Zinkoxyd Dithiocarbaminat bildet, muß man annehmen, daß keines der beiden in **(1)** auftretenden Radikale für den Vernetzungsvorgang verantwortlich gemacht werden kann. Daher aber folgern wir, daß es die in **(3)** durch einen asymmetrischen Zerfall des Thiuramdisulfides sich bildenden Trithioradikale, =N—C(S)—S—S*, sind, die die Vernetzung bewirken. Sie können durch das Thiurammonosulfid nicht geliefert werden.

So formulieren wir denn mit **(4)** den „vulkanisationsindifferenten" Umsatz des Thiurammonosulfides mit Kautschuk und mit **(5)** den Angriff der Trithioradikale auf die Allyleinheiten des Polyisoprens, der zur Bildung eines Merkaptans führt. Die in **(5)** entstehenden und resonanzstabilisierten Dithiocarbaminatradikale reagieren mit den Merkaptogruppen nach **(6)** unter Aufrichtung einer disulfidischen Vernetzung zu Dithiocarbaminsäure, die – hier nicht besonders formuliert – in Zinkdithiocarbaminat übergeht.

Die durch fortlaufenden Konsum der nach **(3)** entstehenden Trithioradikale notwendigerweise übrig bleibenden Radikale =N—C(S)* werden in Reaktion **(4)** verbraucht, wobei die dazu erforderlichen Dithiocarbaminatradikale durch die von uns auch als möglich angesehene, symmetrische Spaltung des Thiuramdisulfides **(2)** geliefert werden.

Bei der Formulierung der Bruttoreaktion **(7)** muß man beachten, daß insgesamt drei Mole an Thiuramdisulfid in sie eingehen. Zwei von ihnen gehen in Dithiocarbaminsäure und damit in Zinkdithiocarbaminat über, während eines im Kautschuk gebunden bleibt, wobei zwei Schwefelatome die disulfidische Vernetzung bilden, während die beiden anderen in die Bindung der Radikale =N—C(S)* an das α-Kohlenstoffatom eingehen.

Dieser Reaktionsmechanismus der Thiuram-Vulkanisation kann – wie man sieht – jedenfalls den u. E. stöchiometrischen Zweidrittelumsatz des Thiuramdisulfides zum Zinkdithiocarbaminat erklären; denn die Formulierungen lassen erkennen, wie eine Reaktion die Folge einer anderen ist. Indem z. B. die Trithioradikale aus dem Gleichgewicht **(3)** durch ihren Umsatz mit den Allyleinheiten herausgenommen werden, bildet sich zwangsläufig eine entsprechende Anzahl von Radikalen =N—C(S)*. Bei Vorliegen von Thiurammonosulfid allein im Kautschuk bilden sie sich offenbar nur sehr langsam und haben in „vulkanisationsindifferenter" Reaktion die Bildung von Dithiocarbaminat nach **(4)** zur Folge. Wenn aber Thiuramdisulfid im Kautschuk vorgegeben ist, müssen sie sich in dem Maße und in der Menge bilden, wie Trithioradikale verbraucht werden; und daher ist auch eine schneller verlaufende Umsetzung der Radikale =N—C(S)* nach **(4)** gewährleistet. Sie hat einen weiteren Verbrauch an Dithiocarbaminatradikalen zur Folge, die das Gleichgewicht **(2)** liefern kann. Man erkennt, daß es sich um einen geschlossenen Reaktionsablauf handelt, wie er von den Ergebnissen der quantitativen Untersuchung des stofflichen Umsatzes sowie der vorgefundenen Kinetik gefordert wird. Die Notwendigkeit einer Temperaturabhängigkeit der Bruttoreaktion besteht in keiner Weise.

Betrachtet man nun die Vulkanisation mittels Thiurammonosulfid und Schwefel (1 g-Atom Schwefel je Mol Thiurammonosulfid) und erinnert sich, daß bei Temperaturen unterhalb von 120° C sehr deutlich eine der Vulkanisation vorgelagerte, die Geschwindigkeit der Dithiocarbaminatbildung bestimmende Reaktion bemerkbar wird, so darf man in Anlehnung an die von H. Krebs und M. Gordon (5) entwickelten Vorstellungen einmal annehmen, daß dieser Vorgang in der Öffnung des $S_8$-Ringes durch das Thiurammonosulfid besteht, was mit dem Reaktionsschema **(8)** formuliert werden kann.

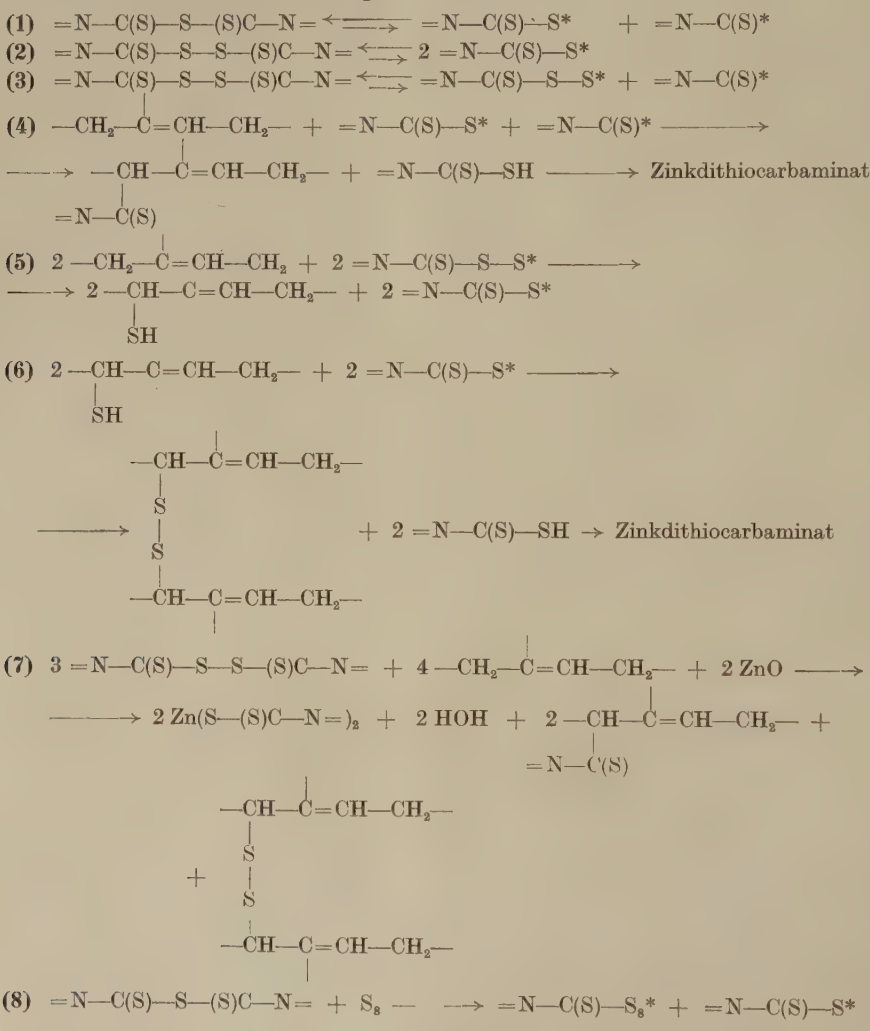
Wenn 1 g-Atom Schwefel auf 1 Mol des Monosulfides entfällt, dann wird in Reaktion **(8)** zunächst $^1/_8$ Mol des Thiurammonosulfides verbraucht. Die gebildeten Polythioradikale werden nun sowohl in einer Umsetzung mit den Allyleinheiten als auch in Übertragung des Schwefels auf noch vorhandenes Thiurammonosulfid abgebaut, so daß der Bruttoumsatz das gleiche Ergebnis liefert wie bei der Vulkanisation mittels Disulfid. Aber es wird klar, daß das Thiuramdisulfid selber nicht nachweisbar zu sein braucht. Das Thiurammonosulfid öffnet also den $S_8$-Ring und damit den Reaktionscyclus genau so, wie es in anderen Fällen z. B. organische Basen tun; und dabei ist es zunächst gleichgültig, ob es sich um einen Ionen- oder einen Radikalmechanismus handelt. Im Thiuramdisulfid aber haben wir im Sinne

dieser Betrachtungen ein Molekül vor uns, das den geöffneten Reaktionscyclus bereits in sich trägt.

Was nun die Vernetzungsstellen anlangt, so besteht an und für sich auch die Möglichkeit, daß sich das in Reaktion **(5)** bildende Merkaptan an die Doppelbindung einer benachbarten Allyleinheit anlagert und eine Vernetzungsstelle mit dem Charakter eines Monosulfides aufrichtet. Aber wenn das zuträfe, würde sich kein Dithiocarbaminat bilden; und endlich würde eine solche Reaktion nicht mit den Ergebnissen von E. H. Farmer und Mitarbeitern (6) in Einklang sein, wonach sich beim Umsatz von Modellverbindungen mit Thiuramdisulfid in Anwesenheit von Zinkoxyd Dialkenylsulfide bilden sollen. Solche liefert aber die Reaktion **(6)**.

Mit den vorstehenden Darlegungen wurde ein Reaktionsmechanismus der Thiuram-Vulkanisation zur Diskussion gestellt. Er trägt den quantitativen Ergebnissen des Stoffumsatzes weitgehend Rechnung. Jedoch müssen weitere Untersuchungen angestellt werden, deren Ergebnisse zeigen müssen, ob er die Verhältnisse wirklich erschöpfend beschreibt. Insbesondere wird die Erforschung der Konstitution der bei der Reaktion von Thiuramverbindungen mit Modellsubstanzen entstehenden Reaktionsprodukte weiteres Material zu seiner Diskussion bringen müssen. Der Leser möge daher vorliegenden Beitrag als eine Anregung ansehen, nicht aber als ein in jeder Hinsicht gesichertes Bild vom Mechanismus der Thiuram-Vulkanisation.

Zusammenstellung der Reaktionsschemata



*Schrifttum*

1) Scheele, W., O. Lorenz und W. Dummer, Kautschuk u. Gummi **7**, WT 273–279 (1954); ebenda **8**, WT 2–8 und WT 27–31 (1955); Scheele, W. und G. Bielstein, Kautschuk u. Gummi **8**, WT 251–257 (1955); Scheele, W. und O. Lorenz, Kautschuk u. Gummi **8**, WT 85–90 (1955). – Eine zusammenfassende Darstellung unserer Versuchsergebnisse findet man bei Scheele, W., Kolloid-Z. **146**, 14–35 (1956). Ferner: Scheele, W. und P. Stange, Kautschuk u. Gummi **8**, 110 (1956).

2) Einige der aufgeführten Argumente stammen aus noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von G. Bielstein und W. Scheele.

3) Jarrijon, A., Rubb. Chem. Techn. **19**, 1061ff. (1946).

4) Craig, D. und Mitarbeiter, J. Polym. Sci. **5**, 709–718 (1950); ebenda **6**, 1–5, 7–11, 13–20 und 177 bis 187 (1951) und **8**, 321–335 (1952).

5) Krebs, H., Gummi u. Asbest **8**, 68ff. (1955); Gordon, M., J. Polym. Sci. **7**, 485 (1951).

6) Farmer, E. H., J. F. Ford und J. A. Lyons, J. Appl. Chem. **4**, 554 (1954).

*Aus dem Versuchsstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG. in Wiesbaden-Dotzheim*

# Zur Erklärung einer Dichte-Diskrepanz im Falle der Millonschen Base

*Von Richard Weber*

(Eingegangen am 11. Mai 1956)

Für die Dichte der Millonschen Base finden sich in der Literatur die stark voneinander abweichenden Werte $d_{18°} = 4{,}083$ und $d_{21°} = 7{,}40 \pm 0{,}08$. Der erste Wert stammt von Hofmann und Marburg (1), der zweite von Rüdorff und Brodersen (2). Während Rüdorff und Brodersen berichten, daß sie die Dichte unter Octan bestimmten, fehlt bei Hofmann und Marburg eine diesbezügliche Angabe. Die Untersuchung ergab, daß unter verdünntem Ammoniakwasser (0,5 molar) Dichtewerte um 4 erhalten werden, während sich unter Xylol Werte einstellen, die dem von Rüdorff entsprechen. Hofmann und Marburg dürften somit die Dichte der Base $Hg_2NOH \cdot 2\,H_2O$ unter Ammoniakwasser bestimmt haben. Hingegen müssen diese Autoren die Dichte des Entwässerungsproduktes $Hg_2NOH \cdot H_2O$ ($d = 7{,}419$) unter einer organischen Flüssigkeit erhalten haben.

Der Wert von Rüdorff für die Base ist richtig,da er mit der röntgenographischen Dichte der Base von $d_{\text{röntgen}} = 7{,}37$ völlig übereinstimmt. Für den davon stark abweichenden Wert unter Ammoniakwasser sei zur Erklärung folgendes angeführt:

Aus röntgenographisch erhaltenen Strukturdaten geht hervor, daß die in der Millonschen Base $Hg_2NOH \cdot 2\,H_2O$ und in ihrem Entwässerungsprodukt $Hg_2NOH \cdot H_2O$ enthaltenen $H_2O$-Molekeln in den Kristallgittern ortsfest gebunden bzw. als Gitterbausteine vorliegen und daher die Strukturen mitbestimmen (3). Die macht es naheliegend, daß unter Ammoniakwasser auf die zwischen den Millonsche Base-Kriställchen, vor allem aber auf die in nächster Nähe an deren Oberfläche befindlichen Wassermolekeln eine gitterförmige Orientierung übertragen wird. Sie pflanzt sich gewissermaßen vom Kristallinnern in das wäßrige Ammoniak hinein fort. Die Orientierung in der Ammoniakwasser-Flüssigkeit zwischen den Kriställchen bleibt sicher nicht nur auf die H- und O-Atome der $H_2O$-Molekeln beschränkt, sondern dürfte auch die $NH_4$- sowie die OH-Ionen erfassen. Dabei können, wie im Kristallgitter selbst, Wasserstoffbrückenbindungen (4) der Art $O \cdots H—O$ eine Rolle spielen.

Die gitterförmige Orientierung der Atome (O, N und H) im Ammoniakwasser zwischen den Kriställchen muß sicher sehr stark ausgeprägt sein. Sie macht sich jedenfalls so stark geltend, daß das Volumen der Substanz (Millonsche Base) fast um das Doppelte vergrößert erscheint. Letzteres läßt außerdem auf eine gewisse Weiträumigkeit der gitterförmigen Orientierung schließen.

Zum Schluß sei folgendes vermerkt: Es hat sich herausgestellt, daß im Falle des $Hg_2NOH \cdot H_2O$ ein hexagonales Schichtgitter vorliegt, im Gegensatz zur hexagonalen ß-Tridymit-Struktur des $Hg_2NOH \cdot 2\,H_2O$. Die Schichten werden von den O- und Hg-Atomen gebildet. Die O- und H-Atome der $H_2O$-Molekeln sind Gitterbausteine. Über Beziehungen zur α-Tridymit-Struktur ($SiO_2$) soll demnächst ausführlich berichtet werden.

*Schrifttum*

1) Hofmann, K. A. und E. C. Marburg, Liebigs Ann. **305**, 211 (1899).
2) Rüdorff, W. und K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 333 (1953).
3) Weber, R., Z. Naturforschg. **9b**, 612–613 (1954); Naturwiss. **43**, 107 (1956).
4) Glemser, O., Z. anorg. allg. Chem. **283**, 111 (1956).

*Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt*

# Kristallinität und mechanische Dämpfung von Polyäthylen

*Von K. H. Hellwege, R. Kaiser und K. Kuphal*

*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Die mechanische Dämpfung von Polyäthylen hängt stark von der Temperatur ab. Sie zeigt im allgemeinen drei Hauptmaxima (1), siehe Abb. 1. Das Maximum zwischen 50 und 100 °C wird Prozessen der kristallinen, ein anderes bei etwa 0 °C Vorgängen der amorphen Bereiche der Substanz zugeordnet (1). Unterschiede oder Änderungen der Kristallinität sollten also an Unterschieden oder Änderungen der relativen Höhe dieser beiden Maxima erkennbar sein.

Wir haben an verschiedenen Polyäthylenproben das logarithmische Dekrement freier Torsionsschwingungen (2) im Temperaturbereich von — 170 °C bis + 110 °C gemessen. Die Meßfrequenz war 1,25 Hz unterhalb und 0,33 Hz oberhalb von — 40 °C. Die Bandspannung war bei allen Messungen konstant und ohne Einfluß auf die Dämpfungskurve. Die Messungen an stark (300%) gedehnten Folien konnten wegen der unvermeidlichen Schrumpfung nur unterhalb 60 °C durchgeführt werden (maximale Schrumpfung dabei 10%).

Abb. 1 zeigt folgende Ergebnisse:

Das nach Röntgen- (3) und UR-Untersuchungen (4) besonders stark kristalline Niederdruckpolyäthylen zeigt im Vergleich zum Hochdruckpolyäthylen ein breiteres Maximum der kristallinen Bereiche, während das Maximum des amorphen Zustands fehlt. Dieses ist auch beim ungedehnten Hochdruckpolyäthylen nur schwach ausgebildet.

Nach starkem Dehnen tritt es hier jedoch deutlich hervor, während das Maximum bei höherer Temperatur verschwindet. Wir schließen daraus in Übereinstim-

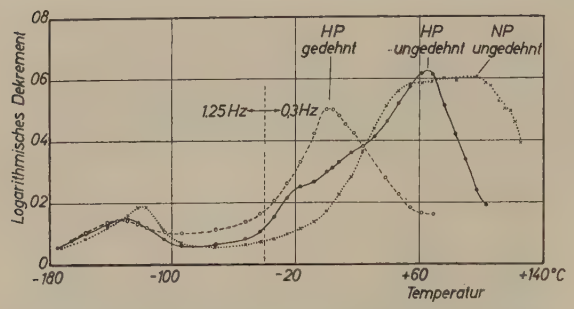



Abb. 1. Logar. Dekrement von Torsionsschwingungen ungedehnter Hochdruck- (HP) und Niederdruck- (NP) Polyäthylenfolien und bei Zimmertemperatur um 300% gedehnter Hochdruck-Polyäthylenfolien

mung mit früheren UR-Messungen (4) auf einen Abbau der kristallinen zugunsten der amorphen Bereiche beim Dehnen.

In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung sind auch Untersuchungen von Wolf (5), der die kristallinen Bereiche durch Bestrahlung zerstört und dann etwa denselben Dämpfungsverlauf findet wie wir nach Dehnung. Auch hier ist die Abnahme der Kristallinität durch UR-Messungen (6) sowie Röntgenmessungen (7) gesichert.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch die dielektrische Dämpfung nach Messungen von Müller (8) an Polyamidfolien stark von der Verformung abhängt.

Einzelheiten (auch Abhängigkeit der Dämpfung von der Dehnungsrichtung im Band) werden demnächst mitgeteilt.

Den Firmen Kalle & Co., Wiesbaden und Norvin, Petersaurach, danken wir wiederum für Folien.

*Schrifttum*

1) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 157 (1953).
2) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952); Jenckel, E., Kolloid-Z. **136**, 142 (1954).
3) Grams, E. und E. Gaube, Angew. Chem. **67**, 548 (1955).
4) Kaiser, R., Kolloid-Z. (im Druck).
5) Wolf, K., Vortrag Bad Nauheim, Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk (April 1956).
6) Brockes, A. und R. Kaiser, Naturwiss. **43**, 53 (1956).
7) Charlesby, A. und M. Ross, Proc. Roy. Soc. A **217**, 122 (1953).
8) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **145**, 157 (1956).

# Tagungsberichte

## Zweiter Aerosol-Kongreß, Münster i.W. vom 5.—7. Oktober 1955

*Von Joh.-Ludw. v. Eichborn (Essen/Ruhr)*

(Eingegangen am 10. Dezember 1955)

*Allgemeines*

Vom 5.–7. 10. 1955 veranstaltete in Münster/Westfalen das Deutsche Kuratorium für Aerosolforschung einen zweiten Aerosol-Kongreß[1]). In Gesamtleitung (Prof. Dr. Dr. W. Schulemann, Bonn) und wissenschaftlicher Programmgestaltung (Dipl.-Phys. Dr. med. H. Nückel, Bad Lippspringe/Westfalen) war man bemüht, innerhalb von drei Tagen in Gruppen: Physik.-techn. Aerosolprobleme (Grundlagen, Industrie), Biologische Aerosolprobleme (Silikose, Pflanzenschutz und Veterinärmedizin), Medizinische Aerosolprobleme (Grundlagen, Therapie) eine möglichst breite Auswahl von Vorträgen zu bieten[2]).

Die kolloidkundlichen Fragestellungen aus den Vorträgen, welche im Zusammenhang mit Herstellungs-, Vorkommens-, Meß- und Anwendungs-Problemen auftauchen, werden hier in abweichender Gruppierung, ohne daß vollständige Besprechung aller Vorträge beabsichtigt ist, herausgestellt.

*1. Herstellung*

R. Esche-Erlangen gab Daten über die **Ultraschall-Raum-Aerosole** mit Bariumtitanatschwingern bekannt, über welche K. Bisa 1954 schon berichtete. Die gegenüber Düsen größenordnungsmäßig höher erzielbare Dichte der Nebel bis zu 4 g/m³ mit engem Größenspektrum (um 0,9 $\mu$m z. B. also ca. $8.10^{12}$ Tröpfchen/m³) wurde als auffallende Eigenschaft hervorgehoben. Die (privat mitgeteilte) auffallend hohe, „mit Stokesschem Gesetz nicht verständliche" Sinktendenz dieser Nebel, nach einer durch Messung nicht belegten Vermutung vom Vortr. auf Temperaturerniedrigung zurückgeführt, könnte (nach Ansicht des Ref.) auch Folge höherer „Wolkenfallgeschwindigkeit" aus „Zähigkeitskohäsion" sein.

L. Lassen-Heidelberg gab eine Übersicht über die von ihm erprobte Methode der **Herstellung äquidisperser Kondensationsnebel nach La Mer und Mitarbeitern.** Die Partikelgröße schwankt nur um 10% um den jeweiligen Mittelwert, der im Bereich von 0,05 bis 1 und 10 $\mu$m hin durch das Luft-Dampf-Mischungsverhältnis einstellbar ist (Messung s. u. 2.). Alle Substanzen mit definiertem Siedepunkt und bei der Zimmertemperatur genügend geringem Dampfdruck (wie Ölsäure, Stearinsäure, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Menthol, Schwefelsäure) eignen sich für das Verfahren. Entscheidend ist extreme chemische Reinheit des zunächst aus Flüssigkeitsvorrat durch Erhitzen erzeugten Dampfes bestimmter Konzentration, der aus dem in einem Strömungskamin allmählich abkühlenden Luft-Dampf-Gemisch kondensiert. Das enge Tröpfchenspektrum ist eine Folge gleichmäßigen Wachstums der Oberflächen(Radien $r$) aus dem Dampf mit der Zeit ($t$) nach $4 \sim r^2 = 4 \sim r_0^2 + \alpha t$. Das zweite Glied überwiegt in kurzer Zeit so stark, daß der Ausgangsradius ($r_0$) des Keimes ohne Einfluß ist.

[1]) Erster Kongreß 1953 in Bonn, s. Z. Aerosolforschg. **1953**.

[2]) Zusammen mit in diesen Zeitrahmen nicht mehr aufnehmbar gewesenen Beiträgen erscheinen die Vorträge und Diskussionen in der Z. Aerosolforschg.

[Während die ursprüngliche, vom Vortr. übernommene Methode mit künstlich der Luft beigegebenen Keimen arbeitet, wurde aus dem Teilnehmerkreis (aus Israel) in privater Diskussion berichtet, daß man diese Keime auch entbehren könne. (Die Höhe der spontanen Keimdichte und entsprechende Höhe der Tröpfchendichte dürften dann durch verschiedene Übersättigung mittels verschieden rascher Abkühlung des Dampfes zu regeln sein, der Ref.)] Die benutzte Apparatur liefert 0,06 bis 0,3 m³ Nebelluft/h bei einigen g Tröpfchenmasse/m³. (Die erzielbare Dichte, die vom Vortr. zur Vermeidung zu rascher Koagulation verdünnt zu werden pflegt, ist also mit derjenigen aus Ultraschallschwingern vergleichbar, der Ref.)

U. Neubert-Kassel sprach über die **gefahrlose Anwendung elektrisch aufgeladener Aerosole,** z. B. für Elektro-Aerosol-Therapie, Elektro-Farbspritzen, bei etwaigen anderen Fällen, wo feine Partikel sicherer abzulagern sind und zukünftigen weiteren Anwendungen elektrischer Aufladung. Bislang entnahm man die hohen Spannungen gefahrbringenden Anlagen mit Transformator und Gleichrichter. Statt dessen sind für das Farbspritzen jetzt elektrostatische Generatoren mit 150 kV und 0,5 mA, die absolut ungefährlich und klein gegenüber der Spritzanlage selbst sind, aus der Wimshurst-Maschine des Physikunterrichtes entwickelt worden. Die Leistungssteigerung von 20 kV · 2 $\mu$A = 0,04 Watt auf benötigte 75 Watt wurde erläutert.

E. Turk-Karlsruhe trug über die **industrielle Erzeugung von Aerosolen zum Zwecke der Zerstäubungstrocknung** vor, wobei er die Zerstäubungstrocknung als „Überführung von Nebel in Rauch" mittels „kombinierten Wärme-Stoff-Austausches" kennzeichnete (Erzeugnisse u. a.: Persil, Nescafé). Die schon früher besprochene Typenübersicht: Rotierende Scheibe, Zweistoff- bzw. Druckgasdüse und (Flüssigkeits-) Druckdüse der Zerstäubungsverfahren auf Korngrößen 1–100 $\mu$m sei durch einige Daten ergänzt: Höchster Energieumsatz mit Zweistoffdüsen, die aus weiten Flüssigkeitsquerschnitten, mit weiter (1 : 5) Regelbarkeit bis 0,1 m³ Flüssigkeit/h bei Feinzerstäubung verbrauchen. Mit üblichen Durchmessern von 200–300 mm liegen von Scheiben mit 7000–9000 U/min abgeschleuderte mittlere Tröpfchendurchmesser bei 50–100 $\mu$m; 35000 bis 50000 U/min werden für Feinheiten benötigt, die die Zweistoffdüse mit 3–6 atü liefert.

(Zur Herstellung von Nebeln s. auch Abschn. 4, Vortr. Zeumer, über Pflanzenschutznebel.)

*2. Meßtechnik*

H. Breuer-Essen gab Übersicht über **meßtechnische Erfassung und Beurteilung von Schwebestaub im Steinkohlenbergbau** nach dem 1953 eingeführten Routineverfahren. Tyndalloskop und Konimeter dienen zur Bestimmung der Feinstaubkonzentration in Relativwerten und des Bergeanteils in der Fraktion 5–1 $\mu$m. Kontrollen erfolgen mit Gothe-Filtergerät zur Ermittlung von Kornverteilung und stofflicher Beschaffenheit neben der Gewichtskonzentration. Außer Konzentrationsschwankungen ist auch mit wechselnden Bergeanteilen und einer Abhängigkeit der Kornverteilung auch im Feinstaubbereich von den einzelnen Arbeitsverfahren zu rechnen. Bloße Konzentrationswerte geben dem Betriebsbeamten bestenfalls einen Überblick, der ihn erst bei Kenntnis der staubbildenden Vorgänge Ansatzpunkte zur Staubbekämpfung finden läßt.

K. Dirnagl-München besprach die **meßtechnischen Probleme bei der einheitlichen Beurteilung von medizinischen Nebeln und Verneblern,** für deren Leistungskennzeichnung Richtlinien noch auszuarbeiten sind. Da die erzielte Konzentration stark von der Stoffart abhängt, sind Normsubstanzen für die Zerstäubung festzulegen.

Bei Meßvergleichen der Größenverteilung, die durch Verdampfung und Koagulation auch raschen Änderungen unterliegen kann, beginnen Schwierigkeiten. Die Größenfraktionen verhalten sich unterschiedlich im Abfangen. Dieser Effekt dient der fraktionierenden Probenahme nach Prinzipien des stufenweise schärferen Umlenkens mit nachfolgendem Niederschlagen („Düsensichter") (Kaskaden-Impactor nach May mit aerodynamischen Düsenformen) oder des allmählichen Auswanderns im Zentrifugalfeld („Schraubensichter") (Zentrifugalwendelabscheider oder Aerosolmassenspektrometer u. a. auch vom Vortr. vorgeschlagen, in Entwicklung in Mainz nach Klumb und Schwendemann). Erfassung des gesamten Spektrums und große Partikelzahl für eine Messung sind etwa im Durchmesserbereich 0,5–10 $\mu$m erreichbar. Die Niederschlagsdichte, auch die Überlappung der Größenordnungen und noch geringe Trennschärfe erfordern dabei Abgehen vom Abzählverfahren und eine gewisse Normung für die Darstellung von Größenverteilungen (genauer: Fallgeschwindigkeitsverteilungen im Zentrifugalfeld) aus Dichteverteilung des Sedimentes.

Der Vortr. stellt für Inhalationsnebel dann das (auch für Messungen schädlicher Feinstäube erstrebenswerte) Ziel auf, die Kennlinien der Abscheidung eines Düsensichters denjenigen der Abscheidung in den Atemwegen anzupassen, um in der fraktionierenden Messung den Inhalationsvorgang nachzuahmen.

A. Goetz-Pasadena/Calif. erläuterte das **Konzentrometerprinzip zur Untersuchung etwaiger Abhängigkeiten oder Veränderungen von Partikeln als Folge von Konzentrierungen auf (Membran-)Filtern** und zuvor die physikochemischen Gründe aus praktischen Erfahrungen, die zur Entwicklung dieser Filtriertechnik führten.

L. Lassen (s. o. 1.) betonte in seinem Vortr. zur **Herstellung äquidisperser Kondensationsnebel** den Vorteil der bei engem Spektrum möglichen, raschen optischen Messung der erreichten Partikelgröße mit Hilfe der Mieschen Streulichtintensität-Streuwinkel-Funktion und der sonstigen Funktionen „charakteristischer Strahlung", deren Auswertung durch neuerliche Elektronenröhren-Rechengeräte erleichtert worden wäre.

M. Landwehr-Bochum ging in einer kritischen Übersicht aus Erfahrungen im Bergbau ebenfalls auf **Veränderungen am Staub bei der Entnahme von Proben aus dem Wetterstrom durch die verschiedenartigen Staubsammelgeräte** ein. Konimeter: Entweder Zerstörung von Tröpfchen- und Staub-Aggregaten oder Bildung von Aggregaten beim Aufprall. Thermalpräzipitator: Aus gealtertem Aerosol, aus gefilterter Luft finden sich mit diesem noch unwahrscheinlich hohe Partikelzahlkonzentrationen; Überlagerung der Stäube im Ansaugen möglich, etwaige Bildung oder Zerstörung von Aggregaten durch Wärmeeffekte. Midget-Impinger und -Scrubber: Flockung oder auch Zerstörung von Aggregaten in der Flüssigkeit. Filtergeräte: Überlagerung infolge Sammlung größerer Mengen. Lösliche Filter: Auch meist Überlagerungen, Zerstörung von Aggregaten beim Lösen des Filters in Flüssigkeit. Membranfilter: Anscheinend Erhaltung der Partikel wie im Schwebezustand; für Koagulations-

untersuchungen derzeit wohl am empfehlenswertesten (abgesehen von Ultramikroskop-Schwebekondensator usw., der Ref.).

R. Mühleisen-Stuttgart berichtete über den von ihm mit W. Holl entwickelten **kontinuierlichen Kondensationskernzähler,** der aus einer Glasküvette mit Bodenwasser besteht, in die neben der zu untersuchenden Luft „HCl-Gas" eingeführt wird. Es entsteht Wasserdampfübersättigung bis zu 400%, die durch das Mischungsverhältnis von HCl zur Luft variiert werden kann [s. Diskuss. zu Vortr. Mühleisen 1. Internat. Symposium on Condensation Nuclei, Dublin, Geofisica Pura e Appl., Milano **31** (1955)]: „Höhere Übersättigungen, bei welchen auch Kondensation an Kleinionen eintreten könnte, wurden nicht erreicht" (zu Diskuss. Frage Effenbergers, ob nicht z. B. Cl-Ionen mit Gasmolekülen, „die wir nicht als Kerne ansehen", schon Effekte gäben, l.c.). Auf das bei dieser isothermen Kondensation [l.c. wurde als Vorbild „chemische Diffusions-Nebelkammer" nach R. E. Vollrath, Rev. Sci. Instr. **7**, 409 (1936) genannt, die neben der Temperaturgefälle-Nebelkammer, geeignet, „kontinuierliche Übersättigungen" zu erzeugen, im Unterschied zur altbekannten Expansions-Nebelkammer] zu erwartende Mitwirken der „Initialkerne" aus $H_2O$- und HCl-Molekülen nach H. Cauer [Geofisica Pura e Appl. **28**, 199 (1954)] in Form von $H_3O^+(H_2O)_x \cdot Cl^-(H_2O)_x$ – Übermolekülen ging der Vortr. nur unbestimmt ein. Als Vermutung wurde geäußert, daß ca. 6 bis 10 Moleküle zu „Kleinionen" zusammenträten, mit Durchmessern von ca. $10^{-3}$ $\mu$m, die durch Koagulation das Anwachsen der Kerne in Gang bringen.

In dem oben zit. Vortr. (Sympos. Dublin) wurde zum Prozeß der „Kondensation des Wasserdampfes auf den HCl-Tröpfchen" in der Diskussion bestätigt, daß er ähnlich demjenigen der Kondensation auf Eispartikeln in der Theorie der Regenentstehung nach Bergeron wäre; im übrigen ausgeführt: „Die Partikel wachsen rasch auf einen Radius von ca. 10 $\mu$m. Die ursprünglich kleineren Tropfen wachsen rascher, die ursprünglich größeren langsamer. Auf diese Weise wird das weitere Wachstum mehr und mehr unabhängig von der ursprünglichen Größe." Das ist wichtig, weil dieser „Kernzähler" durch Eichung mit einem eigentlichen Zählgerät alter Art (Aitken bzw. Scholz) erst Absolutwerte liefert. Es wird die Lichtextinktion photoelektrisch gemessen (was sich seit der Nolan-Pollak lichtelektrischen Kernzählung in Expansions-Nebelkammern bewährt hat), [vgl. J. J. Nolan, Research **1**, 647 (1948); P. J. Nolan und L. W. Pollak, Proc. Roy. Irish Acad. **51** A, 9 (1946) und neuerdings zur Ausnutzung für eine elektrische Hygrometrie führte: L. W. Pollak und T. C. O'Connor, Geofisica Pura e Appl. **31**, 32 (1955)]. Wenn die Tropfen auf ca. 20 $\mu$m angewachsen sind, regnen sie kontinuierlich aus. Dadurch wird für die Nebelkonzentration ein Gleichgewicht geschaffen und auf Grund des geschilderten Wachstumprozesses schließlich erreicht, daß die Extinktion annähernd nur von der ursprünglichen Kernzahlkonzentration abhängt.

Bemerkenswert ist, daß auch Beigabe von verschiedenen Gasen und Dämpfen zur eingesaugten Luft (darunter $NH_3$!) keine störenden Effekte etwa unerwünschter Neubildung von Kernen beobachten ließ, so daß nach Ansicht des Vortr. das Gerät zur ganztägigen Kernzahlmessung in Großstadtluft (s. u. 3.) geeignet ist. Als weitere Anwendung wurde Prüfung von Filtern für Partikel über 0,001 $\mu$m vorgeschlagen.

G. Pfefferkorn-Münster berichtete über seine **elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Staubniederschlagung durch Aerosole** mit Hilfe des Auffangens auf sublichtmikroskopischen Oxydnadeln. Gegenseitige Flockung fester, wie auch solche fester mit flüssigen Partikeln kommt zur Beobachtung.

L. Seifert und K. Günther-Jena haben ein **Verfahren zur elektronenmikroskopischen Auswertung von Staubflecken,** welches gestattet, ohne apparative Änderungen am Meßgerät Staubproben, die thermisch, elektrostatisch oder konimetrisch (d h. durch Ausschleudern) niedergeschlagen, sowohl licht- als auch elektronenmikroskopisch auszuwerten. Die Präparation ohne nachträgliche Veränderung des Staubfleckens mit Hilfe eines Bindemittels der Fa. Zeiß, Jena erlaubt, im Unterschied zu früheren Verfahren, auch Anwendung für feuchtigkeitsempfindliche Partikel.

*3. Eigenschaften von Aerosolen*

Die Möglichkeit, Eigenschaften sehr konzentrierter, fast äquidisperser Aerosole (Nebel) sowohl aus Zerstäubung (vgl. 1., Vortr. Esche und im folgenden Walkenhorst), wie aus Kondensation (vgl. 1., Vortr. Lassen) nach neuen Herstellungsverfahren untersuchen zu können, sei hier besonders hervorgehoben.

Aus dem Vortr. A. Goetz (s. o. 1.) sei zu Eigenschaften von Aerosolen (ergänzend zum Bericht) die wichtige Fragestellung zu den durch höhere Staubkonzentrationen verstärkten physiologischen Reizwirkungen von Gasen und Dämpfen unterstrichen: Ob bestimmte katalytische Effekte nicht bestimmte Partikelgrößenverteilungen voraussetzen, aus welchem Grund reproduzierbare Konzentrationsverfahren der Partikel zu entwickeln sind, die ihrerseits jedoch keine Veränderungen der Partikel hervorrufen dürften. In der Diskussion betonte Stetter-Wien, daß „ordinärer (Straßen-)Staub" die „Kernmeßresultate nicht beeinflusse". [Eine Präzisierung dieser Feststellung unterblieb. Eine Koagulation der (hochbeweglichen, kleinen) (meteorologischen Kondensations-)Kerne an (gröbere) Staubpartikel ist wesentlich eine Frage der Trefferstatistik, also von Zahlkonzentration (vorwiegend) und Partikeldurchmesserverhältnis abhängig. Die Beobachtungen über $CO_2$-Bindung an „Kerne" von Kunz, Stetter, Wagner, vgl. 1. Aerosolkongr. und Diskussionsbemerkungen zu Vortr. J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **133**, 133 (1953), erfolgten jedenfalls in weitgehend „staubfreier" Luft, außerhalb des „Zivilisationsaerosols". Der Ref.]

(Wegen der mit bisherigen Abscheidemethoden schlecht erfaßten Eigenschaften und Zusammensetzungen von Feinstaubpartikeln im luftgelösten Zustand vgl. Abschn. 2, Vortr. Landwehr.)

R. Mühleisen hat mit dem kontinuierlichen Kernzähler (s. Abschn. 2) in Großstadtluft u. a. bei Sonnenschein bzw. im Sommer regelmäßig zwischen 04.00 und 08.00 Uhr einen sehr steilen Anstieg der Kernzahlkonzentration gefunden. Gegen Abend hat man einen Abfall[3]).

[3]) Als Ursache die Zunahme infolge der industriellen, verkehrs- und haushaltmäßigen usw. Kernerzeugung, meist aus Verbrennungsvorgängen, anzunehmen, erscheint nicht ganz befriedigend, sowohl wegen des Zeitpunktes des ersten Ansteigens, wie wegen der Abhängigkeit von gleichzeitiger Sonneneinstrahlung. Hierzu sei die von A. Goetz privat mitgeteilte Beobachtung aus dem Aerosol der Ebene bei Los Angeles erwähnt, wonach in Abhängigkeit von vorhandenem

W. Walkenhorst-Bochum trug über den Fortgang der **Untersuchungen zur Koagulation eines Feinstaubes mit einem Hilfsaerosol** vor. Die in einer Staubkammer sich abspielende Sedimentation wird durch Abnahme der Konzentration mit der Zeit verfolgt. Die Zahlkonzentration des gesamten Staubes und die seiner Durchgänge unterhalb bestimmter Korngrößen, die in vorgeschalteten, verschieden langen Sedimentationsrohren ausfallen, werden mittels Thermalpräzipitator ermittelt, Gewichtskonzentrationen aus Abscheiden in Scrubber. Der Einfluß beigemischten Hilfsaerosols äußert sich in Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit. Eine wesentliche Zunahme ergibt sich z. B., wenn einem Staub von 32,5 mg/m³ (bei mittleren Korndurchmessern 0,5–1 $\mu$m also ca. $(4{,}8 \cdot 10^{11}/\varrho_{rel})/m^3$ bis $(6 \cdot 10^{10}/\varrho_{rel})/m^3 = 2{,}4 \cdot 10^{11}/m^3$ bis $3 \cdot 10^{10}/m^3$ Zahlkonzentration von Partikeln der rel. Dichte $\varrho_{rel} = 2$), unter relativer Luftfeuchte von 93–95%, ein NaCl-Aerosol von ca. 26 mg kristall. NaCl/m³ zugemischt wird. Wichtig ist die nunmehr sichere Feststellung, daß das Hilfsaerosol unter den angegebenen Gewichtskonzentrationen, von denen die des Hilfsaerosols sich aber nur auf die Trockensubstanz der Tröpfchen bezieht, nur bei rel. Wasserfeuchte über 40–50% raschere Sedimentation bewirkt. Während unterhalb 76% rel. F. mit gesättigter NaCl-Lösung zu rechnen ist, trocknen unter 50% r. F. die Tröpfchen restlos aus, wobei sie zwischen 95 und 40% im Verhältnis ca. 3 : 1 bis 2,5 : 1 ihrer Durchmesser schrumpfen. Eine Beschwerung der Staubpartikel durch Anlagerung der im Volumen aufs 16–27fache anschwellbaren Aerosolpartikel, die auch mit ihrem größten reinen Wachstumsdurchmesser noch erheblich beweglicher und koagulationsbereit sind, ist also nur bei höheren Feuchten zu erreichen. (Ob eine bloße Volumenvergrößerung durch Vorkondensation und Cluster-Bildung von $H_2O$-Molekülen bei kleineren r. F.-Prozenten mit erwünschter einfacher Beweglichkeitsminderung der Feinstaubpartikel erreichbar ist, kann noch nicht gesagt werden, der Ref.)

Bemerkenswert und entscheidend für die Koagulation ist die Partikelzahlkonzentration des Hilfsaerosols (bei elektronenmikroskopisch ermitteltem Korndurchmesser der Kriställchen von ca. 0,05 $\mu$m im Mittel und rel. Dichte 2,17 des NaCl ergibt das obige Beispiel von 26 mg/m³ ca. $1{,}83 \cdot 10^{14}$ Partikel/m³). Bisher sind nur die Dautre-Bande-Vernebler mit zwangläufiger Filterung durch eine Flüssigkeitsschicht als Geräte für solch hohe Partikelzahlkonzentration bei sehr engem Größenspektrum bekannt. Das Prinzip dieser Filterung dürfte auf einer Modifizierung der übersichtlicheren Absichtung gröberer Tröpfchen aus der Unterflüssigkeitsdüsen-Zerstäubung nach Klumb beruhen und ist im einzelnen noch nicht erforscht.

Die hohe Partikelzahlkonzentration macht die früher und auch in der Diskussion zum Vortr. Walkenhorst noch erörterte Annahme „besonderer Kräfte" zur Erklärung der berichteten Effekte überflüssig.

*4. Künstliche Aerosole in Pflanzenschutz und Hygiene*

W. Behlen-Naundorf über Pirna/Elbe berichtete über **Neue Erfahrungen mit der Vernebelung im Pflanzenschutz, insbesondere im Obstbau,** aus der Einführung eines Hochdruckverneblers „System Kroll", mit dem auch Emulsionen vernebelt werden können, so daß man von den für Fungizide sonst erforderlichen Spezial-Vernebelungs-Lösungen unabhängig wurde. Ohne Gefahr der Schädigung von Nutztieren, einschließlich sogar Bienen (nach Ansicht des Vortr.), können nunmehr gewisse Stoffe im Pflanzenschutz verwendet werden, die sonst bedenklich waren wegen der Gefahr der Überdosierungen bei gröber disperser Verteilung. Das gilt auch für die gegen Schädlinge und Pilzkrankheiten zu schützenden Pflanzen selbst.

E. G. Brachmann-Überlingen gab einen Überblick über **Hygienemaßnahmen durch künstliche Nebel in der Human- und Veterinärmedizin,** die in letzter Zeit mit Hilfe des Schwingfeuergerätes vor allem in den USA und sonst Übersee weite Verbreitung gefunden haben. In Deutschland fehlte es nach Ansicht des Vortr. vielfach nur an der richtigen Zusammenarbeit interessierter Stellen, um auch hier unerwartete Erfolge z. B. gegen Fliegen und Mücken zu erzielen. Der Vortr. konnte eine Reihe auch aerosolkundlich bemerkenswerter praktischer Erfahrungen bekanntgeben, so z. B., daß es gegen bestimmte Schädlingsinsekten optimal wirksame Tröpfchengrößen gibt, z. B. bei einer bestimmten Fliegenart 13 $\mu$m.

R. Gerneck-Goslar sprach über **Grundlagen des Kaltnebelverfahrens und seine Anwendung in der Praxis** aus der Erfahrung der Fa. Borchers, die hierfür Pionierarbeit leistete. Die insektiziden, fungiziden, germiziden, bakteriziden Wirkstoffe werden hier in leicht flüssigen, organischen Lösungsmitteln gelöst und mit Zweistoff-(Preßluft-)düsen zerstäubt. Es verbleiben Aerosoltröpfchen, die nur langsam nach dem Absetzen auskristallisieren, was durch Zusätze auch überhaupt verhindert werden kann, um das Haften zu verbessern. Es sind auch hier neue Fungizide für Vernebelung erprobt worden (s. o. Vortr. Behlen).

H. Stobwasser-Stuttgart-Hohenheim hat in neuen Versuchen mit seinem Heißnebelgerät gleichfalls einen **Beitrag zur Vernebelung fungizider Pflanzenschutzwirkstoffe** geliefert. Nachdem an sich die Möglichkeit wirksamer Ausbringung feindisperser fungizider Aerosole im Laborversuch früher erkannt war, wurde nach biologischen Freilandversuchen mit Wirkstoffnebelwolken (z. B. gegen Rebenperonospora) eine ausreichende allseitige Sedimentation erzielt. Da es gerade bei Pilzbekämpfung vor allem auf Ablage an den Unterseiten der Blätter ankommt, ist damit indirekt bewiesen, daß im zusätzlichen Blaswind (s. u. Vortr. Zeumer) bewegte Blätter auch auf ihren Unterseiten die Tröpfchen des fast äquidispersen Kondensationsnebels mit Durchmessern von nur 3...6 $\mu$m ausreichend abgefangen hatten. (In Dissertation Ostarhild, Landmaschineninstitut Univ. Göttingen, war zuvor in Nebelwindkanal-Versuchen gezeigt worden, daß auf unbewegten Glasplatten sowohl Schwingfeuernebel wie Zweistoffdüsennebel mit Partikelgrößen zwischen 5 und 25 $\mu$m fast ausschließlich nur durch Sedimentation im Schwerkraftfeld auf den Oberseiten abgelagert wurden, trotz anscheinend gegebener Turbulenz des von künstlichem, bewegbaren Blattbestand zerteilten Nebelluftstromes. Der Ref.) Neben Thiuram und Captan neuerdings so wirksam vernebelte organische Cu-Verbindungen bildeten dabei offensichtlich keinen Kondensationsnebelanteil (wichtig wegen sonst immer befürchteter Wirkstoffzersetzung, s. folgenden Vortr. Zeumer).

Ein Übersichtsreferat über **Aerosole im Pflanzen- und Forstschutz** hielt H. Zeumer-Braunschweig, in dem er die Verfahren der Ausbringung der Wirk-

Sonnenschein sich der dortige „smog" regelmäßig vom frühen Morgen bis gegen Mittag auffallend aus größeren Höhen niedersenkt. Zu dieser Erscheinung und etwaigem Zusammenhang mit Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze von Nebelsäulen durch Beleuchtung [J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **135**, 49 (1954); Z. Aerosolforschg. **3**, 279, 374 (1954), der Ref.].

stoffe, ähnlich der Systematik nach K. Gallwitz, in Streuen und Stäuben für feste und Gießen, Spritzen, Sprühen, Nebeln für flüssige Partikel einteilte, von denen jeweils die letztgenannten in Feinstaub- oder Aerosoltechnik gehören (Partikeldurchmesser unter 50 bis 1 $\mu$m). Feinststäube, vor allem auch feinere Nebel empfehlen sich in Gewächshäusern, Speichern, Stallungen, sowie, wo Schädlinge im Flug getroffen werden sollen; wogegen im Freien, wenn sichere Sedimentation erwünscht ist (ohne weitere Forschung, z. B. über Mithilfe elektrischer Aufladung nach laufenden Arbeiten am Landmaschineninstitut in Göttingen oder planmäßige Nutzung der noch wenig durchforschten „Zähigkeitskohäsion" und „Wolkensedimentation" dichterer Aerosole, nach Vorschlägen des Ref.) vorerst nur Partikeldurchmesser über 5–10 $\mu$m Anwendung finden, der Nachteil somit weniger feiner Wirkstoffverteilung oder viel Ballastes (Trägerfeststaub, flüssiges Suspensionsmedium) in Kauf genommen wird. Eine hinsichtlich erwünschter Sedimentationstendenz mittlere Stellung nehmen die Nebel zum Schutz gegen Bodenausstrahlungsfrost ein.

Von bekannten Herstellungsverfahren sind in der Regel für „Kaltnebel" nur Zweistoff-(Preßluft-) und (Flüssigkeits-)Druckdüsen-Zerstäubung (s. o. 1, Vortr. Turk) üblich. Zur Druckerzeugung dient neben Kompressoren Treibgas, wie druckverflüssigter Vorrat von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (Freon). (Nach Kenntnis des Ref. ist auch in Gewächshäusern schon Zentrifugalzerstäubung mit rotierender Scheibe, s. Vortr. Turk, erprobt worden.) Ähnlich dem Vorgang bei der Zerstäubungstrocknung verdampft das Lösungsmittel je nach Dampfdruck, ändert sich dabei nach Ansicht des Vortr. unter Umständen die Partikelgröße (vgl. auch o. Vortr. Gerneck). (Unter Ausbildung von Hohlkugeln spielt die Volumenabnahme bei Zerstäubungstrocknung, da in der angewandten Überwärmung die Oberfläche außen zuerst trocknet und verkrustet, tatsächlich kaum eine Rolle; beim Pflanzenschutz ist aber der gelöste Wirkstoff häufig nicht kristallin, sondern hochviskos flüssig bis glasig. Der Ref.)

Für „Heißnebel" sind neben dem Schwingfeuerverfahren (s. o. Vortr. Brachmann) Schwelverfahren und Ottomotorabgasverfahren (nach Stobwasser, s. o. Vortr.) üblich. Lediglich bei Schwelsätzen (z. B. aus Milchzucker und Kaliumchlorat; vgl. auch die Technik schonender Vernebelung temperaturempfindlicher organischer Stoffe nach Stoltzenberg, Vortr. zweite und vierte Schwebstofftagung) hat man es wohl ausschließlich mit Kondensationsnebeln über (möglichst zersetzungsfreie!) Erhitzung und Verdampfung zu tun. [Tabak-„Rauch" ist z. B. auch im wesentlichen ein Schwelprodukt, Gemisch aus Luft, gasförmigem Verbrennungsprodukt und Partikeln eines Kondensations-„Tabak-Nebels", vgl. J. L. v. Eichborn, Z. f. Aerosolforschg. 3, 374 (1954)]. Bei anderen Heißnebeln liegt in der Regel ein Gemisch aus Kondensation und Dispersion in kolloider Größenordnung vor.

Zur Praxis der vielfach noch rein empirischen Nebelerzeugung tritt im Freien die der Ausblasung mit zusätzlichem Trägerwind; beides bedarf neben dem Verhalten im Freien noch eigentlicher Grundlagenforschung.

*5. Medizinisches Grenzgebiet*

Aus der großen Anzahl medizinischer Vorträge sollen hier nur drei angeführt werden, deren Thema mehr oder weniger offenkundig kolloidphysikalische und kolloidchemische Vorgänge im lebendigen Organismus zugrunde lagen.

H. Antweiler-Homburg hat durch **Direktbeobachtung von Tierlungen unter der Einwirkung von Ruß-, Quarz- und Kieselsäureaerosol** versucht, einen Einblick in die frühesten Vorgänge nach Staubeinatmung, außerdem in die Wirkung (in wäßriger Lösung von gewebsphysiologischem $p_H$-Wert 7,3) gelöster Kieselsäure zu bekommen. Die für die mikroskopische Untersuchung in vivo hinderliche Spontanatmung wurde durch $O_2$-Insufflation unterbrochen. Die alveolengängigen Partikelgrößen aus Ruß- und Quarz-Staub, sowie gelöster oligomerer Kieselsäure ergaben während 5 Stunden keine sichtbaren Veränderungen, während gelöste polymere Kieselsäure kurzfristig einsetzende und anhaltende Gewebsveränderungen an den Alveolen verursachte.

E. Wick-Ingelheim hat **Bronchialvolumen und Atemwiderstand** nach der Beziehung zwischen Muskelfaserverkürzung bei der Kontraktion zirkular verlaufender Fasern eines Muskelschlauches und Verkleinerung der lichten Weite in Abhängigkeit von der Dicke der Innenauskleidung strömungsphysikalisch ausgewertet.

G. Worth-Moers hat **Staubinhalation und respiratorische Funktion,** ob eine akute, meßbare Rückwirkung auf das bronchopulmonale System verursacht wird, an Bergleuten unter Tage und mit ausgewählten Stäuben geprüft. An gesunden Bergleuten fehlten alle statistisch gesicherten Hinweise für eine respiratorische Funktionseinbuße während und nach der Untertagearbeit im Staubmilieu, verglichen mit Ruhezustand. Es wurde die ergospirographische Apparatur nach Knipping benutzt, die durch einen im Nebenschluß angebrachten Wrightschen Staubentwickler erweitert war. Anderseits ließen an Versuchspersonen Aluminiumstaub (2 $\mu$m im Mittel) und Ruß (0,08 $\mu$m im Mittel) bis zu $4{,}5 \cdot 10^{10}$ Partikel/m³ (d. i. etwa die Zahlkonzentration von Tabaknebel aus Tabakpfeife, der Ref.) praktisch keinerlei Veränderungen von Atemfrequenz, Atemvolumen/Zeit, Sauerstoffaufnahme/Zeit, Atemmittellage, Vitalkapazität, Atemstoß und Atemgrenzwert erkennen.

*6. Radioaktive Aerosole*

W. Herbst-Freiburg i. Br. hielt auf dem Aerosolkongreß einen Übersichtsvortrag über **radioaktive Aerosole und das Schutzproblem beim Betrieb von Atomkernreaktoren,** aus dem ergänzend u. a. auf die Angabe, daß $^2/_3$ der Unglücksfälle auf durch die Luft inkorporierten radioaktiven Atomen beruhen, hingewiesen sei; weiter auf die Rechnung, daß das langfristige, knochensuchende Radio-Sr, auf eine 1000 m hohe Luftschicht verteilt gedacht, in ca. $3{,}6 \cdot 10^6$-facher „zulässiger" Strahlungsintensität mitproduziert werden wird, wenn ein aus Schätzungen schon genannter Anteil des Energiebedarfs auf der Erde in absehbarer Zeit durch Uranspaltung gewonnen werden soll. Der Vortr. betonte erneut die dringend erforderliche Beachtung der Biozyklen, die z. B. in Eiern von Vögeln bis zu $10^6$-fache Konzentrierung gegenüber einer im Wasserkreislauf anfallenden Konzentratian von Radioisotopen erwarten lassen. In der Diskussion wurde mitgeteilt, daß Radio-Jod in Münchener Schlachttieren schon jetzt zeitweilig gehäuft zu finden sei.

Es sei ferner dem Titel nach angeführt der Vortrag von W. Schießle-Freiburg i. Br.: **Tierexperimentelle Untersuchungen über die Aufnahme und Verteilung von radioaktiven Aerosolen ($P^{32}$*, $J^{131}$* und $Zr^{95}$*) in der Lunge und im übrigen Organismus,** und erwähnt, daß K. Bisa, Grafschaft, Hochsauerld., auch hier über **Anwendungen der Ultraschall-Aerosole von Äthylendiamin-tetraessigsäure** vortrug, denen er eine besondere Bedeutung bei der behandelnden und vorbeugenden Therapie gegen Radio-Schwer- und Radio-Seltene Erdmetalle zumißt.

# Bericht über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie in Frankfurt a. M.-Höchst vom 24. bis 26. November 1955 über

# Probleme des Molgewichts und der Reaktionskinetik bei Hochpolymeren

*Von E. Ühlein (Frankfurt a. M.)*

(Eingegangen am 20. Januar 1956)

Zu der Tagung hatten die Farbwerke Hoechst A.G., vorm. Meister Lucius & Brüning eingeladen. Der Teilnehmerkreis war begrenzt. Seitens der Veranstalterin wurde entgegenkommenderweise das Mithören der Vorträge auch einigen Angehörigen der benachbarten Hochschulen ermöglicht. Die Vorträge (einschließlich der Diskussionsbemerkungen) gelangen in der „Zeitschrift für Elektrochemie" zum Abdruck.

Schulz, G. V.-Mainz, **Über die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte von polymolekularen Stoffen.**

Die durch Ultrazentrifuge oder Lichtstreuung geeichte Bestimmung der Viskosität ist die einfachste und sicherste Methode, um den Gewichtsdurchschnitt einer hochpolymeren Substanz festzustellen. Der Zahlendurchschnitt läßt sich exakt nur aus der Verteilungskurve ausrechnen. Den Durchschnittswerten der osmotischen Methode gegenüber ist besondere Vorsicht angebracht. Eine „ideal" halbdurchlässige Membran, die alles außer dem Lösungsmittel zurückhält, liefert wegen der Überbewertung niedermolekularer Anteile einen Durchschnitt, der keinen Zusammenhang mit der Verteilungsfunktion des eigentlichen makromolekularen Stoffes hat. Hieraus ergibt sich die Aufgabe, Membranen zu konstruieren, die eine definierte und experimentell bestimmbare untere Durchlässigkeitsgrenze besitzen.

Patat, F.-München, **Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren.**

Struktur, Herstellung und Prüfung semipermeabler Membranen werden in Form einer Übersicht behandelt. Die Diskussion der Membranfehler umfaßt ungenügende Semipermeabilität, Adsorption und Sorption, Asymmetrie und plastisch-elastische Verformung hinsichtlich ihres Einflusses auf die Messung des osmotischen Druckes an Hochpolymeren.

Duch, E. und L. Küchler-Frankfurt/M.-Höchst (vorgetr. von L. Küchler), **Molgewichtsbestimmung bei höheren Temperaturen.**

Eine Lichtstreuungsapparatur wird beschrieben, die Molekulargewichtsbestimmungen bei Temperaturen bis zu 150° C gestattet. Ihre Entwicklung erwies sich als notwendig, weil bei einer Reihe von Hochpolymeren bisher keine Lösungsmittel gefunden werden konnten, die auch bei Raumtemperatur molekulare Auflösung ermöglichen. Einige Meßergebnisse an Polyäthylen und Polytrifluoräthylen werden mitgeteilt.

Fuchs, O.-Frankfurt/M.-Höchst, **Bestimmung der Molgewichtsverteilung durch Lösungsfraktionierung.**

Die Arbeitsmethodik der Lösungsfraktionierung wird beschrieben. Vor- und Nachteile der Fäll- und Lösemethode werden einander gegenübergestellt und diskutiert. Hinsichtlich der Arbeitstechnik fällt dieser Vergleich zugunsten des letzteren Verfahrens aus, und er zeigt dessen besondere Eignung für Serienuntersuchungen. Ergebnisse für mehrere Hochpolymere werden mitgeteilt. Auf die Inklusion beim Trocknen von Hochpolymeren und deren Behebung wird besonders eingegangen.

Hengstenberg, J.-Ludwigshafen a. Rh., **Trübungstitrations-Methoden zur Bestimmung der Polydispersität.**

Gravimetrische Fällungsanalyse (GFA) und Trübungstitration (auch optische Fällungsanalyse genannt) werden beschrieben als für die Betriebskontrolle einer Kunststoff-Fabrikation geeignete rasch arbeitende analytische Fraktionierverfahren. Sie sind unter Verzicht auf die präparative Herstellung und ohne einen absoluten Molekulargewichtsmaßstab anzuwenden. Der Trübungstitration ist der Vorzug zu geben, da bei der GFA viele Niederschläge zu langsam sedimentieren. Bei ersterem Verfahren wird das Polymere aus einer verdünnten Lösung mittels eines Fällungsmittels ausgeschieden und bei verschiedenen Fällungsmittelkonzentrationen die Streuung oder Absorption eines Lichtstrahles, der die Suspension durchsetzt, gemessen. Vor- und Nachteil der Trübungstitrationsmethode, wie auch die Voraussetzungen für ihre Anwendungsmöglichkeit, werden diskutiert und durchgeführte Analysenbeispiele angegeben.

Kratky, O.-Graz, **Bestimmung der Gestalt von korpuskularen und fadenförmigen Makromolekülen nach der Röntgenkleinwinkelmethode.**

Größe und Gestalt kolloider Teilchen, die groß sind im Vergleich zur Wellenlänge, kommen in Intensität und Winkelabhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung in charakteristischer Weise zum Ausdruck, so daß deren exakte Vermessung umgekehrt ein Hilfsmittel für das Studium der kolloiden Partikel darstellt. Die Grundlagen der Auswertung werden besprochen und Anwendungsbeispiele aus dem Gebiete der Protein- und Viruslösungen aufgeführt.

Schultze, H. E.-Marburg/Lahn, **Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zur Charakterisierung der Plasmaproteine.**

Der gegenwärtige Forschungsstand erfordert den Einsatz physikalisch-chemischer Methoden zur Charakterisierung des Reinheitsgrades der Plasmaproteine. Die Auswertung von Sedimentations- und Elektrophorese-Kurven von sieben selbst gewonnenen hochgereinigten Plasmaproteinen, die markante chemische und biologische Unterschiede aufweisen, wird besprochen. Beide Methoden erfahren eine wertvolle Ergänzung durch die immunochemische Reinheitsprüfung, vor allem durch den hier angewandten, quantitativ auswertbaren Gel-Diffusionstest von Ouchterlony. Die Streulichtmethode hat sich wegen ihrer schnellen Durchführbarkeit als Verfahren zur Bestimmung von

Molgewicht und -form bei den Plasmaproteinen bewährt. Die gemeinsame Anwendung der hier beschriebenen 4 Methoden dürfte eine Mindestforderung darstellen für die sorgfältige Charakterisierung der Eigenschaften und des Reinheitsgrades auch anderer Eiweißkörper.

Melville, H. W.-Birmingham, **Kinetics of Polymerization Reactions in Viscous Systems** (Kinetik der Polymerisations-Reaktionen in viskosen Systemen).

Es wird eine Näherungsmethode beschrieben, die die kontinuierliche messende Verfolgung des Polymerisationsvorganges über ein weites Intervall der Versuchsbedingungen gestattet. Am Beispiele von Resultaten, die an einigen typischen Systemen gewonnen werden konnten (Vinylacetat, Vinylmethacrylat und Butylacrylat), wird ihre Leistungsfähigkeit demonstriert. Die Reaktivitäten der untersuchten Molekeln und der diesen entsprechenden Radikale sind sehr unterschiedlich; folglich variiert auch der Einfluß der Viskositätszunahme auf die Elementarprozesse sehr stark.

Breitenbach, J. W.-Wien, **Wirkungsmechanismus von Kettenüberträgern und Verzögerern.**

Im Rahmen einer Literaturübersicht über zahlenmäßige Angaben über den Einfluß von Kettenüberträgern und Verzögerern auf die Radikalpolymerisation werden behandelt: Kettenübertragung durch Monomeres, Polymeres, Starter, Lösungsmittel, sowie durch stark wirksame Überträger aus verschiedenen Verbindungsklassen; Verzögerung durch Chinone und Nitroverbindungen, sowie durch einige anderen Verbindungen. Lediglich die Reaktionsfähigkeit der Radikale, die bei Reaktionen der wachsenden Kette mit den betreffenden Stoffen entstehen, entscheidet über die Einordnung einer Verbindung als Überträger oder Verzögerer.

Schulz, G. V., G. Henrici und S. Olivé-Mainz (vorgetr. von G. V. Schulz), **Die Übertragungskonstante von Polystyrol und Polymethacrylat und das Problem der Molekülverzweigung.**

Während des Polymerisationsprozesses entstehen Molekülverzweigungen, wenn zwischen einer wachsenden Kette und einem „toten" Polymerenmolekül eine Übertragungsreaktion eintritt. Die Voraussetzungen für die quantitative Berechnung des Verzweigungsgrades werden angegeben und die meßtechnische Erfassung der notwendigen Bestimmungsgrößen beschrieben. Die abgeleiteten Beziehungen wurden an Polymethacrylat und Polystyrol nachgeprüft. Auf Grund der durchgeführten Versuche läßt sich der Verzweigungsgrad abschätzen. Durch Radikalpolymerisation hergestellte Polystyrole sind etwa zehnmal so stark verzweigt wie Polymethacrylate gleichen Molekulargewichts.

Kern, W., M. A. Achon, G. Schröder und R. Schulz-Mainz (vorgetr. von W. Kern), **Endgruppenuntersuchungen und Elementarvorgänge der radikalischen Polymerisation.**

Über Untersuchungen wird berichtet, die die polymerisationsauslösende Wirkung von Peroxyd-Radikalen (aus Diacylperoxyden, Persäuren und Hydroperoxyden) zum Nachweis und zur strukturellen Identifikation der Radikale benutzten. Letztere wurde ermöglicht durch Endgruppenuntersuchungen an Polymerisaten. Auf die Bedeutung der gewonnenen Resultate für die Aufklärung des Mechanismus radikalliefernder Reaktionen wird hingewiesen.

Hamann, K.-Stuttgart, **Über Ionenkettenpolymerisationen.**

Es wird ein Sammelreferat über die in den letzten Jahren zur Untersuchung der Ionenkettenpolymerisation durchgeführten Arbeiten gegeben, die wesentliche Ergebnisse oder Ansatzpunkte für zukünftige Entwicklung enthalten.

Plesch, P. H.-North Staffordshire, Keele, Engl., **Über den Chemismus der Kationen-Polymerisation.**

Sammelreferat unter Beschränkung auf die Homopolymerisation der einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Es werden eingehend behandelt: Co-Katalyse und Experimentalmethodik, Auslösungs-, Fortpflanzungs-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen, sowie der Einfluß des Lösungsmittels.

Bartholomé, E., H. Gerrens, R. Herbeck und H. M. Weitz-Ludwigshafen a. Rh. (vorgetr. von H. Gerrens), **Über die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Styrol.**

Die Theorie der Emulsionspolymerisation von Harkins und die darauf basierende quantitative Theorie von Smith und Ewart werden kurz besprochen. Es wird eine Dilatometerapparatur beschrieben, die eine sehr genaue Messung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation gestattet, und ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Monomeren-Konzentration in den Latexteilchen angegeben. Durch die zusätzliche Ermittlung der Anzahl der Latexteilchen pro $cm^3$ aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Latexpartikel stehen sämtliche Meßgrößen zur Verfügung, die zur Prüfung der Theorie erforderlich sind. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung. Nach dem Verschwinden der Monomerentröpfchen verläuft die Polymerisation nach der 1. Ordnung weiter. Bei der Untersuchung des Polymerisationsgrades des gebildeten Polystyrols zeigt sich, daß eine Kettenübertragung durch das Monomere vorkommt.

# Buchbesprechungen

**Hochvakuum-Elektronenröhren, Band 1: Physikalische Grundlagen.** Von H. Rothe-Ulm und W. Kleen-München. XII, 297 Seiten mit 182 Abbildungen. (Frankfurt a. M. 1955, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.) Preis: geb. DM. 32.—.

Dieses Buch stellt die Neubearbeitung des erstmals vor 15 Jahren erschienenen bekannten Werkes über die Grundlagen und Anwendungen der Elektronenröhren dar. Diese Neubearbeitung war durch die stürmische Entwicklung und Erweiterung der Erkenntnisse auf dem Gebiete der Elektronik notwendig geworden.

Einen weiten Raum nimmt das Problem der Potentialverteilung in einem Elektrodensystem gegebener Geometrie unter Berücksichtigung der Raumladungseffekte ein. Neben der exakten physikalisch-mathematischen Beschreibung wird stets die Anwendbarkeit der abgeleiteten Formulierungen auf in der Technik gebräuchliche Systeme beachtet und durch numerische Verfahren, Ta-

bellen und graphische Darstellungen erleichtert. Nach Sachgebieten geordnete, auf den neuesten Stand (1955) gebrachte Literaturangaben unterstreichen den Handbuchcharakter des Werkes. Ein Kapitel über elektronenoptische Linsen und eine ausführliche Darstellung der physikalischen Grundlagen von Strahlerzeugersystemen (Elektronenkanonen) berücksichtigen die Entwicklung moderner Höchstfrequenzgeneratoren (Laufzeitröhren, Klystrons usw.), die scharf gebündelte Elektronenstrahlen hoher Stromdichte verwenden. Die gegenüber z. B. Kathodenstrahlröhren um Größenordnungen höhere Raumladungsdichte erfordert eine Korrektion an den Potentialformeln und dementsprechend auch eine Konstruktionsänderung der Strahlerzeugersysteme. Die Berechnung von elektronenoptischen Linsensystemen wurde auf solche mit relativ niedrigen Beschleunigungsspannungen (nichtrelativistischer Fall) beschränkt, wie sie in der technischen Anwendung zur Hochfrequenzerzeugung angewendet werden.

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß dank der exakten und doch leichtverständlichen Darstellungsweise und der Berücksichtigung neuester Erkenntnisse das Buch eine gleichweite Verbreitung und Anerkennung wie sein Vorläufer finden wird.

Ad. Engelter (Marburg)

**Structure of Molecules and Internal Rotation** (Molekülstruktur und innere Rotation). Von S. Mizushima-Tokio. X, 244 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1954, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 6,—.

Seit der ursprünglichen klassischen Vorstellung der organischen Chemie der sogenannten „freien Drehbarkeit" von durch eine Einfachbindung verbundenen Atomgruppen um diese sind in den etwa letzten 30 Jahren verschiedene physikalische Methoden herangezogen worden, um das hier vorliegende Problem der „inneren Rotation" in Zusammenhang mit der Molekülstruktur zu untersuchen.

An der Entwicklung dieses Forschungsgebietes, das einen großen Umfang angenommen hat, ist seit etwa 20 Jahren Mizushima maßgebend beteiligt.

Sein vorliegendes, in 2 Teile gegliedertes Buch beschäftigt sich eingehend mit den physikalischen Methoden zur Untersuchung des Auftretens und der Stabilität sogenannter „Rotationsisomeren", deren Zusammenhang mit der Molekülstruktur, sowie den hieraus gewonnenen Ergebnissen.

Zunächst werden in den ersten 3 Kapiteln des 1. Teils die Schlüsse, die man mittels der verschiedenen physikalischen Methoden (Dipolmomentbestimmung in ihrer Temperaturabhängigkeit, Ramanstreuung, Ultrarotabsorption, Elektronenstreuung) für das Auftreten, die Stabilität und die relative Häufigkeit der Rotationsisomeren bei den Halogenäthanen gewinnen kann, diskutiert, wobei hierfür das sogenannte „Rotationspotential" maßgebend ist. Sein Verlauf ist bestimmt durch sterische Effekte und die elektrische Wechselwirkung zwischen den an die beiden C-Atome gebundenen Substituenten. – Ferner wird der Zusammenhang der so gewonnenen Ergebnisse – dies verhältnismäßig kurz – mit den kalorisch-thermischen Eigenschaften (Energie und Entropie) behandelt. Zwei weitere Kapitel behandeln einfache Verbindungen mit C-C-, C-O-, O-O-, S-S- und Si-Si-Bindungen, ferner cyclische Verbindungen und Paraffinketten.

Von besonderem Interesse ist das letzte Kapitel des 1. Teils, in dem sich der Autor – hier wohl fast ausschließlich auf Grund eigener Arbeiten – mit den Peptiden, Polypeptiden und verwandten Verbindungen beschäftigt. Die hier erhaltenen Aufschlüsse über das Potential der inneren Rotation dürften sich als eine sehr wesentliche Erweiterung der Strukturuntersuchungen dieser Verbindungen von Corey und Pauling erweisen, da ohne erstere ein vollständiges Verständnis des besonderen und individuellen Verhaltens der Polypeptidketten (Kristallisation und biologische Spezifität) nicht möglich ist.

Der 2. Teil enthält in seinem 1. Kapitel eine relativ kurze, aber das Wesentliche enthaltende Beschreibung und Erläuterung der physikalischen Methoden, sowie der zu ihrer Durchführung anzuwendenden Apparaturen. Im letzten Kapitel sind mathematische Methoden und – für die Dihalogenide und Paraffinketten – deren Durchführung zur Berechnung der Normalschwingungen der Molekülgerüste wiedergegeben.

Die Verweisung dieser Methoden und Rechnungen – von deren Ergebnissen im 1. Teil Gebrauch gemacht wird – in ein besonderes Kapitel scheint dem Referenten eine sehr glückliche Maßnahme zu sein. Denn hierdurch wurde die sonst notwendige Unterbrechung der Entwicklungen des 1. Teiles durch lange und komplizierte Rechnungen vermieden, was insbesondere dem mathematisch weniger vorgebildeten Leser willkommen sein wird.

Die Frage nach der Umwandlungsgeschwindigkeit von Rotationsisomeren wird in dem Buche nicht angeschnitten.

Das Buch ist gut geschrieben und auch bis auf das letzte Kapitel (s. oben) für den physikalisch und mathematisch weniger versierten Chemiker ohne allzu große Schwierigkeiten lesbar. Es enthält in wohlüberlegter Anordnung und Darstellung eine Fülle von in der Literatur verstreuten Materials. Es kann daher allen denen, die sich über die darin behandelten Probleme und den heute hier erreichten Stand informieren wollen, ohne Einschränkung empfohlen werden. Aber auch speziell auf dem behandelten Gebiet Arbeitenden wird es wertvoll sein.

E. Hückel (Marburg/L.)

**Defects in Crystalline Solids** (Gitterfehler). Herausgegeben von N. F. Mott-Bristol. 429 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (London 1954, The Physical Society). Preis: brosch. 40 s.

Darwin und Moseley haben in einer bereits 1913 veröffentlichten Untersuchung den Einfluß von Unvollkommenheiten des Kristallgitters, für die Ewald später die Bezeichnung „Mosaik-Struktur" einführte, auf die Intensitäten der Röntgenreflexe erwähnt. Seitdem ist das Problem der Fehler in Kristallgittern in wachsendem Umfang bearbeitet worden, anfangs im wesentlichen im Zusammenhang mit quantitativen Intensitätsmessungen von Röntgeninterferenzen, später auch mit Rücksicht auf mechanische (Orowan, Zwicky), optische (Pohl und Mitarbeiter) und thermodynamische Eigenschaften (Frenkel, Schottky, Wagner). In den letzten 20 Jahren hat das Interesse an diesen Fragen ganz wesentlich zugenommen, da viele Eigenschaften der Festkörper in engem Zusammenhang mit den Fehlern in Kristallgittern stehen. Schließlich sind auch auf diesem Gebiet eine Reihe neuer Probleme durch die Entwicklung der Kernphysik entstanden, da sich die

Festkörper unter dem Einfluß starker Bestrahlung wesentlich verändern.

Im Juli 1954 hat N. F. Mott an der Universität in Bristol eine Tagung über „Defects in crystalline solids" veranstaltet. Die 47 Vorträge dieser Tagung, die von bekannten Fachleuten auf dem Festkörpergebiet gehalten wurden, sind in dem vorliegenden 429 Seiten (und 27 Seiten Abbildungen) umfassenden Band vereinigt. Wollte man den Versuch unternehmen, die Aufsätze einzeln zu besprechen, so würde das Referat den im allgemeinen üblichen Umfang bei weitem überschreiten. Aus diesem Grunde sei dem Referenten die Beschränkung auf einige wenige Gesichtspunkte gestattet.

Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen zwei Gruppen von Gitterfehlern: Versetzungen und Fehlordnungen. Dabei ist der Begriff Fehlordnungen ganz allgemein zu verstehen, d. h. es gehören dazu: Leerstellen und Atome auf Zwischengitterplätzen, Fremdatome auf Gitterplätzen und auf Zwischengitterplätzen, Defekt-Elektronen und Überschußelektronen sowie angeregte Atome bzw. Ionen. Alle Aufsätze dieses Heftes stehen in irgendeiner Beziehung zu diesen Gitterfehlern, sei es, daß ihre Entstehung, ihre Stabilität oder ihre Messung diskutiert wird, sei es, daß es sich um ihre Einflüsse auf die verschiedenen physikalischen Erscheinungen handelt.

Als neuartige Meßverfahren, die bei dieser Tagung mit Absicht in den Vordergrund gerückt wurden, sind die Messungen der magnetischen Kernresonanz und der magnetischen Elektronen-Spinresonanz zu nennen. Diese Methoden, die in Deutschland noch wenig bekannt sind, lassen aus der Lage, Breite, Gestalt und Relaxationszeit der Linien weitgehende Schlüsse auf die Struktur der Fehlstellen im Gitter zu. So werden Versetzungen, Leerstellen usw. in Ionenkristallen, außerdem aber auch die Diffusion von Atomen bzw. Ionen in Metall- und von Molekülen in Molekülkristallen mit der magnetischen Kernresonanz untersucht. Die paramagnetische Elektronenspin-Resonanz dient zum Studium der Elektronenstruktur von Farbzentren und von Verunreinigungen, zur Untersuchung des Zustandes von Leitungselektronen in Metallen und in Halbleitern.

Eine andere Gruppe von Arbeiten beschäftigt sich mit den Folgen der Einwirkung von Strahlung (Wellen- und Korpuskularstrahlen) auf Kristalle (Strahlungsschäden). Neben einer allgemeinen Übersicht wird in den verschiedenen Aufsätzen über die Einflüsse der Bestrahlung auf die optischen, thermischen, elektrischen und magnetischen (Elektronenspin-Resonanz) Eigenschaften berichtet.

Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bestimmung der Energie, die an eine Fehlstelle gebunden ist, mit den Aktivierungsproblemen im Zusammenhang mit ausgedehnten Versetzungen, mit der Netzstruktur (Sekundärstruktur) der Versetzungen, mit den Wechselwirkungen zwischen Farbzentren, Leerstellen und Versetzungen, mit der Kinetik des Abschreckens, mit dem Zusammenhang zwischen Kristallbaufehlern und chemischer Reaktionsfähigkeit und mit vielen anderen Problemen.

Der Band kann allen Naturwissenschaftlern, die sich mit Festkörperfragen beschäftigen, warm empfohlen werden. N. F. Mott ist zu danken, daß er die Vorträge der Allgemeinheit zugänglich gemacht hat.

H. Witte (Darmstadt)

**Les Ions en Solution.** Von R. Audubert-Paris. **I. Interactions et Décharges.** II, 170 Seiten mit 53 Abbildungen und 41 Tabellen. (Paris 1955, Presses Universitaires de France.) Preis: ffr. 1200,—. **II. Cinétique Electrochimique.** Seiten 171 bis 328 mit 54 Abbildungen und 41 Tabellen. (Paris 1955, Presses Universitaires de France.) Preis: ffr. 1400,—.

In der Art eines aus Vorlesungen entstandenen Textbuches behandelt der Verfasser elektrochemische Gleichgewichte und Kinetik, dem Charakter der Darstellung nach als Einführung für fortgeschrittene Studenten. Der erste Teil enthält in einem Kapitel schwache Elektrolyte die Zusammenhänge zwischen Struktur und Affinitätskonstanten von Säuren, schematische Potentialkurven des Dissoziationsvorganges sowie einen Überblick über Dissoziationsverhältnisse und elektrische Leitfähigkeiten bei Suspensionen, Kolloidelektrolyten, Mizellkolloiden und Proteinen. Die anschließende Behandlung der starken Elektrolyte bringt die interionischen Wechselwirkungen nach Debye und Hückel, einschließlich der Erweiterungen von Gronwall und La Mer, von Bjerrum und Prigogine, die Grundsätze der Theorie der Leitfähigkeit starker Elektrolyte und Ausführungen über die Beweglichkeit von Kolloidionen bei verhältnismäßig geringen Ionenstärken. In dem abschließenden Abschnitt über das Ausmaß und die Energie der Hydratation der Ionen werden insbesondere die aus den Ionenbeweglichkeiten mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes zu gewinnenden Ergebnisse in den Vordergrund gestellt.

Der zweite Teil beschäftigt sich ausschließlich mit Überspannung und dem Mechanismus von Elektrodenprozessen. Die Grundzüge der modernen Theorie werden entworfen, wobei die Austauschströme, die Aktivierungsenergie der Dehydratation der Ionen und die Faktoren des Energietransfers im Mittelpunkt stehen; der Einfluß der Diffusion zur Elektrode und der Adsorption an dieser sowie die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Ionensorten werden behandelt. Ein Abschnitt über elektrokinetische Potentiale und elektrochemische Doppelschichten leitet über zu den allgemeinen Anwendungen der Theorie auf den elektronischen Mechanismus von Red-Ox-Prozessen und zu Ausführungen über anodische Auflösung und Korrosionserscheinungen. Allerdings fehlen hier die Theorie der Deckschichten und der elektrochemischen Passivität.

Im ganzen macht die Darstellung leider häufig einen weitgehend formalen Eindruck; man möchte eine kritischere Beurteilung der theoretischen Vorstellungen und eine schärfere Herausarbeitung ihrer Problematik wünschen. Insbesondere gilt dies für die Entwicklungen von Darmois und Sutra, die bei der Hydratation und Beweglichkeit der Ionen sowie bei der Wasserstoff-Überspannung stark in den Vordergrund gestellt werden, deren Problematik aber gerade in einer erst kürzlich veröffentlichten Diskussion [Z. Elektrochem. **59**, 659 (1955)] zum Ausdruck gekommen ist.

E. Wicke (Hamburg)

**Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. VII.** (Fortschritte in der Katalyse und verwandten Gebieten, Band 7) Herausgegeben von W. G. Frankenburg-Lancaster, Pa., V. I. Komarewsky-Chicago, Ill. und E. K. Rideal-London. XI, 362 Seiten mit 127 Abbildungen u. 18 Tabellen. (New York 1955. Academic Press, Inc.) Ohne Preisangabe.

Die siebente Folge des (mit Ausnahmen) jährlich erscheinenden, bekannten Fortschrittsberichts enthält Beiträge von:

M. McD. Baker und G. I. Jenkins (London), der elektronische Faktor in der heterogenen Katalyse; G. Parravano und M. Boudart (Princeton, N. J.), Chemisorption und Katalyse an Oxydhalbleitern; E. Cremer (Innsbruck), der Kompensationseffekt in der heterogenen Katalyse; R. Gomer (Chicago, Ill.), Feldemissions-Mikroskopie und einige Anwendungen auf die Katalyse und Chemisorption; J. A. Becker (Murray Hill, N. J.), die Adsorption an Metalloberflächen und ihre Bedeutung für die Katalyse; K. Hauffe (Oslo), die Anwendung der Halbleitertheorie auf die Probleme der heterogenen Katalyse; S. R. Morrison (Univ. Ill.), Oberflächen-Barrieren-Effekte, dargestellt am Beispiel des Zinkoxyds; und von R. Suhrmann (Braunschweig), elektronische Wechselwirkung zwischen Metallkatalysatoren und chemisorbierten Molekeln.

Die zusammenfassende Darstellung auf dem Gebiet der Katalyse, wie sie in den Advances in Catalysis vorliegt, ist außerordentlich glücklich gewählt. Ohne großen Zeitaufschub wird der auf diesem Gebiet Arbeitende über die neuesten Fortschritte informiert, wobei alles Wesentliche unter einheitlichem Gesichtspunkt zusammengetragen wird. Der Leser erfährt alles aus authentischer Quelle, vieles direkt aus dem Laborprotokoll der Autoren. Wenn dabei naturgemäß aus der gestellten Problematik nicht alle Fragen geschlossen und eindeutig beantwortet werden können, so gibt auch das zumindest einen guten Einblick in die Arbeitsweise und Arbeitsrichtung auf den einzelnen Teilgebieten. Es stört auch nicht, wenn Arbeiten unter unterschiedlichen Blickwinkeln von verschiedenen Autoren mehrmals dargestellt werden.

Die siebente Folge der Advances in Catalysis hat gegenüber den vorhergehenden einen besonderen Vorzug: Die Themenstellung erfolgte nach einem einheitlichen Gesichtspunkt, so daß dieser Band einen fast monographischen Charakter besitzt. Er befaßt sich ausschließlich mit Fragen der heterogenen Katalyse und geht dabei – den Forderungen der Entwicklung entsprechend – auch auf die Fragen ein, die mit der heterogenen Katalyse scheinbar nur weitläufige Zusammenhänge besitzen, für die grundlegende Erkenntnis auf diesem Gebiet aber überragend wichtig sind. Dies sind die Fragen der Festkörperphysik, der Elektronenkonfiguration in Metallen und Halbleitern und vor allem die Oberflächeneigenschaften von Festkörpern. Daher wird die siebente Folge der „Advances in Catalysis" nicht nur den Katalytikern sondern (auch als Einzelband) all denjenigen, die in Wissenschaft oder Technik mit Vorgängen an Festkörperoberflächen zu tun haben, eine willkommene Stütze und reichhaltige Literaturquelle sein.

J. Block (München)

**Kunststoff-Schule: Der Wegweiser in die Welt der Kunststoffe.** Herausgegeben in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Fachliche Zusammenstellung und Bearbeitung: Dr. Ing. Rau. 8 Bände in einer Kassette (Wuppertal 1955, Verlag Hans Pickardt). Preis: komplett DM 135,—.

Auf dem Gebiet der Kunststoffe gibt es heute eine ganze Reihe guter Einführungen und Lehrbücher, aus denen man die Namen, Strukturen und Eigenschaftsdaten dieser technisch wichtigen Stoffklasse erfährt. Das Studium dieser Bücher kann jedoch nur theoretische Kenntnisse vermitteln. Einen Begriff von der großen Mannigfaltigkeit dieser neuen Werkstoffklasse und von dem unterschiedlichen und besonderen Verhalten, sowie den Möglichkeiten der Verarbeitung vermag nur die Anschauung zu vermitteln. Ist es doch oft selbst für den Kenner nicht einfach, die Art des Kunststoffmaterials an einem Fertigprodukt zu identifizieren.

So ist die auf Anregung der Arbeitsgemeinschaft der Deutschen Kunststoffindustrie (AKI) entstandene Kunststoffschule, die in acht Mappen Lehrtafeln über die wichtigsten Materialgruppen der heute gebräuchlichen hochpolymeren Baustoffe bringt, wärmstens zu begrüßen. Jeweils in einer Kassette zusammengefaßt sind Muster der Rohmaterialien, Zwischenprodukte und typische Fertigartikel. Die zugehörigen Erklärungen geben ein kurzes Schema des Fertigungsprozesses und der Verarbeitung ohne spezielle Details, zugegebene Blätter geben noch einige Angaben zur Geschichte, Herstellung von Rohmaterialien und der Polymerisate, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungsbeispiele, Bearbeitbarkeit und Handelsnamen.

Diese Zusammenstellungen von Anschauungsmaterial ermöglichen es, in Schulen und Lehrwerkstätten dem Lernenden nun auch ein gewisses erstes Gefühl für diese neuen Werkstoffe zu vermitteln. Es würde eine sicher nur selten vorhandene Initiative und auch schon recht gute Beziehungen erfordern, wenn in einer Schule, sogar bei einem Hochschulinstitut eine so relativ vollständige Sammlung vorliegen soll. So hat sich diese Sammlung für Einführungsvorlesungen im Hochschulunterricht ebenfalls schon als sehr wertvoll erwiesen.

Sicher kann man wünschen, daß sie im Laufe der Zeit ergänzt wird, im Hinblick auf neue Materialien, vielleicht auch hinsichtlich der Möglichkeit zum Nachbeziehen kleiner Materialproben für Experimente. Aber derartige Wünsche nach Ergänzung stellen sich stets ein, sofern eine Neuerung sich als gut erweist. Zunächst sollte man für die Tatsache, daß die Kunststoff-Schule in dieser Form besteht, dem Bearbeiter Herrn Dr. Rau, dem Verlag Hans Pickhardt und der Kunststoffindustrie für die Unterstützung durch Hergabe der Proben sehr dankbar sein.

F. H. Müller (Marburg/L.)

## Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

**Angewandte Forschung in der Bundesrepublik Deutschland, Teil I, 1956.** 117 Seiten (Bad Godesberg 1956, Deutsche Forschungsgemeinschaft.) Nicht im Buchhandel.

**ASTM Standards on Textile Materials.** XVIII, 761 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Philadelphia, Penna. 1956, American Society for Testing Materials.) Preis: kart. $ 5,75.

Brandenburg, H.-Berlin: **Einführung in die bakteriologische Laboratoriumsarbeit.** 150 Seiten mit 31 Abbildungen. (Berlin 1956, Verlag Georg Achterberg.) Preis: kart. DM 8,—.

Cox. R. T.-Baltimore: **Statistical Mechanics of Irreversible Change.** VIII, 130 Seiten mit einigen Abbildungen. (Baltimore 1955, The Johns Hopkins Press.) Preis: geb. $ 5,—.

Fromherz, H.-Schwyz: **Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik.** XII, 316 Seiten mit 40 Abbildungen. (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 32,50.

Gustavson, K. H.-Stockholm: **The Chemistry and Reactivity of Collagen.** IX, 342 Seiten mit 45 Abbildungen. (New York 1956, Academic Press, Inc.) Preis: geb. $ 8,—.

Hamel-Szabó: **Mechanik der Kontinua.** 210 Seiten mit 65 Abbildungen. (Stuttgart 1956, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft.) Preis: geb. DM 29,70.

Heermann-Agster: **Färberei- und textilchemische Untersuchungen.** 9. Auflage. VIII, 426 Seiten mit 70 Abbildungen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 36,—.

Hine, J.-Georgia: **Physical Organic Chemistry.** XIV, 497 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. (New York–Toronto–London 1956, McGraw-Hill Book Co., Inc.) Preis: geb. 67 s 6 d.

**Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie.** Haupt- und Sektionsvorträge (Experienta Supplementum II). 287 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Basel und Stuttgart 1955, Birkhäuser Verlag.) Preis: geb. sfr 32,—.

Marler, E. E. J.-Amsterdam: **Pharmacological and Chemical Synonyms.** 96 Seiten. (Amsterdam 1956, Excerpta Medica.) Ohne Preisangabe.

Neiman, M. S.: **Ultrahochfrequenz-Generatoren mit Trioden und Tetroden.** Übersetzt von P. Neidhardt-Berlin. 402 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Berlin 1956, Verlag Technik.) Ohne Preisangabe.

Preuss, H.-Göttingen: **Integraltafeln zur Quantenchemie, Band 1.** VI, 162 Seiten. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 39,—.

Sachse, H.-St. Marys, Penna: **Ferroelektrika.** (Technische Physik in Einzeldarstellungen Band 11.) VII, 171 Seiten mit 129 Abbildungen. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 28,—.

Slevogt, K. und P. Dörffel-Weilheim/Obb.: **Die Bestimmung des molekularen elektrischen Dipolmoments durch Messung der Dielektrizitätskonstanten.** 9 Seiten. (Weilheim o. J., Wissenschaftlich-technische Werkstätten.) Auf Wunsch kostenlos.

Späth, W.-Lustadt: **Gummi und Kunststoffe.** (Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren.) 250 Seiten mit 100 Abbildungen. (Stuttgart 1956, A. W. Gentner Verlag.) Preis: kart. DM 27,50.

Stuart, H. A.-Mainz (Herausgeber): **Die Physik der Hochpolymeren, Band 4: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen.** XX, 667 Seiten mit 367 Abbildungen. (Berlin–Göttingen–Heidelberg, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 89,—.

# Referate

## 2. Grundwissenschaften

### *b) Physikalische Chemie*

Mauser, H.-Tübingen, **Zur Anwendung der van't Hoffschen Reaktionsisobaren auf Molekülverbindungen.** (Z. Naturforschg. **11a**, 123, 1956.) (4 S.)

Die Anwendungsmöglichkeit der van't Hoffschen Reaktionsisobaren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie von Molekülverbindungen wird kritisch untersucht. Es wird eine Beziehung angegeben, die es erlaubt, die Größenordnung des Fehlers bei Anwendung der van't Hoffschen Beziehung im Bereich endlicher Konzentrationen abzuschätzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Overbeek, J. T.-Utrecht, **The Donnan-Equilibrium** (Das Donnan-Gleichgewicht). (Progr. Biophysics. Biophys. Chem. **6**, 57, 1956.) (28 S.)

Bibliographie mit 50 Literaturzitaten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L.-Bethesda, Md., **Influence of Electrolyte on Effective Dielectric Constants in Enzymes, Proteins and other Molecules** (Elektrolyteinfluß auf die effektiven Dielektrizitätskonstanten in Enzymen, Proteinen und anderen Molekülen). (J. Phys. Chem. **60**, 253, 1956.) (1½ S.)

Die Elektrolyteinflüsse auf die Ladungswechselwirkungen in Substrat-Enzym-Komplexen, Protein- und kleineren Molekülen werden aus einem Näherungsmodell berechnet und diskutiert. Es werden explizite Ausdrücke für $D_E$ gebracht und einige Zahlenwerte angeführt, die den Einfluß von Elektrolyt und Ladungskonfiguration verdeutlichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sugai, S. und J. Furuichi-Sapporo (Japan), **Studies of High Polymers by Radioactive Methods. I. Self-Diffusion of Ions in Ion Exchangers** (Untersuchung von Hochpolymeren durch radioaktive Methoden. I. Selbst-Diffusion von Ionen in Ionen-Austauschern). (J. Phys. Soc. Jap. **10**, 1032, 1955.) (8 S.)

Bei der Untersuchung der Kinetik der Austauschreaktion und der Selbstdiffusion der Ionen in Ionenaustauschern wurde die Geschwindigkeit des Ionenaustausches unter Verwendung von radioaktiven Tracern bestimmt. Bei Gebrauch einer konzentrierten Außenlösung bilden wahrscheinlich die Kationendiffusion in den Kationen- und die Anionendiffusion in den Anionenaustauschern die Kontrollfaktoren, während im Falle einer verdünnten Außenlösung die Austauschgeschwindigkeit durch die Oberflächendiffusion bestimmt wird. Für den ersteren Fall werden die Diffusionskoeffizienten, sowie Aktivierungsenergie und Aktivierungs-

entropie der Diffusion, berechnet, und der Diffusionsmechanismus in den Austauscherharzen wird an Hand dieser Ergebnisse diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krigbaum, W. R.-Durham, N.C., **Lattice Model Calculation of the Configurational Entropy Change for Athermal Mixtures** (Gittermodellberechnung der strukturbedingten Entropieänderung in athermischen Mischungen). (J. Polymer Sci. **19**, 159–170, 1956.) (11 S.)

Auf Grund theoretischer Überlegungen an Gittermodellen wird untersucht, welche Erwartung für die Interferenz einer wachsenden Kette mit einem vollständigen Molekül besteht. Für niedere Konzentrationen gelangt man dabei zu einer Gleichung, die in ähnlicher Form schon von vielen Autoren gefunden wurde. Polymermoleküle, die sich winden, und solche, die sich verzweigen, erfordern eine spezielle Behandlung, jedoch ist dieser Einfluß mit zunehmender Polymerkonzentration geringer.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Duysens, L. N. M.-Utrecht, **The Flattening of the Absorption Spectrum of Suspensions, as Compared to that of Solutions** (Die Abflachung des Absorptionsspektrums von Suspensionen, verglichen mit dem von Lösungen). (Biochim. Biophys. Acta **19**, 1–12, 1956.) (12 S.)

Das Absorptionsspektrum jeder Suspension stark absorbierender Partikel ist, verglichen mit dem Spektrum der gleichen, aber in echter Lösung vorliegenden Moleküle, infolge gegenseitiger Beschattung der Teilchen abgeflacht. Man kann prinzipiell aus diesem Effekt die optische Dichte der Teilchen und hieraus das „wahre" Absorptionsspektrum einer Suspension bestimmen. Es ist gleich der Summe der Spektren der anwesenden Pigmente und ist dann von Bedeutung, wenn die relativen photochemischen Wirksamkeiten dieser Pigmente bestimmt werden sollen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Shepard, J. W. und J. P. Ryan-St. Paul, Minn., **The Use of C-14 Labeled Perfluorooctanoic Acid in the Study of Adhesion and Other Surface Phenomena** (Die Anwendung von C-14markierter Perfluoroctanonsäure beim Studium der Adhäsion und anderer Oberflächenerscheinungen). (J. Phys. Chem. **60**, 127–128, 1956.) (1 S.)

Zur Erzeugung monomolekularer Filme an Glas- und Aluminiumflächen wird die Methode der Adsorption aus der Lösung angewandt. Fluorverbindungen wurden deshalb gewählt, weil sie wenig benetzend wirken und daher beim Herausnehmen der Adsorptionsflächen keine „Mitnahme" von Lösung erfolgt. Die Berechnung des Platzbedarfes der Moleküle im Oberflächenfilm bereitet keine Schwierigkeiten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

### *d) Organische Chemie*

Manyak, A. R., C. B. Murphy und A. E. Martell-Worcester, Mass., **Metal Chelate Compounds of Glycylglycine and Glycylglycylglycine** (Metall-Chelat-Verbindungen von Glycylglycin und Glycylglycylglycin). (Arch. Biochem. Biophys. **59**, 373 bis 382, 1955.) (10 S.)

Beschreibung der Darstellung und Charakterisierung einer Zahl von Metallderivaten von Glycylglycin und Glycylglycylglycylglycin, welche weitere Erkenntnisse liefern über Peptidbindungen in Koordination mit Metallionen. Cu(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Chelate, deren Struktur mit Hilfe analytischer Ergebnisse und Titrationskurven gedeutet wird, zeigen bei beiden Peptiden, daß die Assoziation mit diesen Metallionen stets begleitet ist von der Ablösung eines H-Ions von jeder Peptidbindung.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bredereck, H., E. Bäder, G. Brod, G. Höschele und G. Pfleiderer-Stuttgart, **Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren** (IV. Mitteilung: Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren). (Phys. Ber. **89**, 731–736, 1956.) (6 S.)

p-Toluolsulfinsäure und sulfinsaure Salze organischer Basen können Polymerisationsreaktionen nur in Gegenwart von Halogeniden oder Schwermetallsalzen beschleunigen.

Beim Aufbewahren nimmt die Wirksamkeit der Sulfinsäure ab, weil durch Disproportionierung und Autoxydation Sulfonsäuren entstehen, die die Polymerisation hemmen.

A. Giller (Wiesbaden)

### *e) Mineralogie und Kristallographie*

Meyer, J., M. Kuczynski, G. Schatzberg und Y. Avi-Dor-Ness Ziona (Israel), **Turbidity Changes in Bacterial Suspensions in Relation to Osmotic Pressure** (Trübungsänderungen in Suspensionen von Bakterien in Abhängigkeit vom osmotischen Druck). (J. Gen. Microbiol. **14**, 69–75, 1956.) (7 S.)

Die Trübung von Suspensionen verschiedener Bakteria wird beeinflußt durch die Stärke des Suspensionsmittels, wobei die Extinktion etwa exponentiell zunimmt mit der Konzentration an gelöstem Salz. Der maximale Einfluß variiert bei den verschiedenen Bakterien von 30-140% Zunahme der Extinktion, verglichen mit Suspensionen in destilliertem Wasser. Der Einfluß dieser Erscheinung auf die Bestimmungsmethoden der Zellkonzentrationen wird diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

### *f) Biologie und Medizin*

Baker, M. C., D. H. Campbell, S. J. Epstein und S. J. Singer, **Physical Chemical Studies of Soluble Antigen-Antibodies Complexes. VII. Thermodynamics of the Reaction between Benzenearsonic Acid-Azo-bovine Serum Albumin and Rabbit Antibodies to Benzenearsonic Acid** (Physikalisch-chemische Untersuchungen von löslichen Antigen-Antikörper-Komplexen. VII. Thermodynamik der Reaktion zwischen Benzolarsensäure-Azo-Rinderserumalbumin und Kaninchen-Antikörpern zur Benzolarsensäure). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 312, 1956.) (4½ S.)

Lösungen von Antigen (Ag.)-Antikörper (Ab.)-Komplexen, gebildet zwischen Benzolarsensäure-Azo-Rinderserumalbumin als Ag. und Antikörpern zur Benzolarsensäure, wurden der Elektrophorese und Ultrazentrifugierung unterworfen. Dabei zeigten zwei verschiedene Antikörper etwas abweichendes Verhalten. Die für einen von ihnen aufgenommenen thermodynamischen Daten für die Reaktion: $Ag + AgAb \rightleftarrows (Ag)_2AB$ in Veronal-NaCl-

Puffer sind denjenigen ähnlich, die für natürliche Protein-Antigen-Antikörpersysteme gemessen werden. Ihre Bedeutung wird diskutiert. Über vorläufige Untersuchungen des $p_H$-Einflusses auf die Ag-Ab-Gleichgewichte wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klingenberg, H. G., E. Schauenstein und H. Bayzer-Graz, **UV-spektographische Untersuchungen an Antigen-Antikörperfilmen.** (Z. Naturforschg. **11b**, 79, 1956.) (3½ S.)

Die konsumptive UV-Absorption von Antigen-Antikörperfilmen ist praktisch gleich der des reinen $\gamma$-Globulins. Eine mit abnehmender Filmdicke zunehmende Konservativ-Absorption wird auf Denaturierung an den Grenzflächen des Films zurückgeführt. Die Befunde lassen vermuten, daß der Antigen-Antikörper-Reaktion bei Verwendung von Ovalbumin als Antigen eine Ionenreaktion unter Ausbildung salzartiger Brücken, jedoch keine Denaturierung bzw. zusätzliche Ausbildung interpeptidischer H-Brücken, zugrunde liegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Franklin, R. E.-London, **X-Ray Diffraction Studies of Cucumber Virus 4 and Three Strains of Tobacco Mosaic Virus** (Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen von Gurkenvirus 4 und drei Stämmen Tabakmosaikvirus). (Biochim. et Biophys. Acta **19**, 203, 1956.) (8 S.)

Röntgendiagramme von drei Tabakmosaikvirusstämmen und von Gurkenvirus 4 weisen im wesentlichen große Ähnlichkeit, im einzelnen jedoch große Unterschiede auf. Daraus wird gefolgert, daß die Helixkonfiguration des Virusproteins in allen vier Substanzen praktisch die gleiche ist, während jedoch geringe Unterschiede vorliegen hinsichtlich der Zahl der Aminosäurenreste je Windung der Helix, sowie in der Oberflächenstruktur der Virusteilchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hack, M. H.-New Orleans, La., **Some Properties of Human Serum Lipoproteins** (Einige Eigenschaften der Serum-Lipoproteine des Menschen). (Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **91**, 92, 1956.) (3½ S.)

Normales menschliches Serum wurde mittels der Ultrazentrifuge fraktioniert und die Lipoproteine papierchromatographisch, ionophoretisch und chemisch untersucht. Die charakteristischen Eigenschaften von $\beta_1$-Lipoprotein und die Methoden für seine Isolierung werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gierer, A. und G. Schramm-Tübingen, **Die Infektiosität der Nukleinsäure aus Tabakmosaikvirus.** (Z. Naturforschg. **11b**, 138–142, 1956.) (4 S.)

Die durch kurzzeitige Phenolbehandlung des Tabakmosaikvirus isolierte Ribonukleinsäure hat infektiöse Eigenschaften. Es wurde gezeigt, daß der Effekt nicht auf Beimengungen von intaktem Virus beruht oder von der Anwesenheit kleinerer Mengen von nativem Virusprotein abhängt. Somit erscheint die Ribonukleinsäure als diejenige Komponente des Virus, die den Reproduktionsvorgang bewirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bateman, J. B. und A. Zellner-Frederick, Md., **The Electrophoretic Properties of Red Blood Cells: The Effect of Changing $p_H$ and Ionic Strength** (Die elektrophoretischen Eigenschaften der roten Blutkörperchen: Der Einfluß der Änderung von $p_H$-Wert und Ionenstärke). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 44, 1956.) (8 S.)

Die Messung ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit führt zu der Schlußfolgerung, daß die Dichte der Oberflächenladung der roten Blutkörperchen bei geringen Ionenstärken abnimmt. Bei physiologischen Ionenstärken ist die Beweglichkeit $p_H$-unabhängig. Die Ergebnisse werden zunächst mehr den Veränderungen in Charakter und Lage der ionisierbaren Gruppen in der Zellenmembran als einer Anionenadsorption zugeschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beers, jr., R. F. und W. Sizer-Cambridge, Mass., **Progressive Inhibition of the Catalase-Hydrogen Peroxide System by Acetate, Chloride and Azide** (Fortschreitende Hemmung des Katalase-Wasserstoffperoxyd-Systems durch Acetat, Chlorid und Azid). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 115, 1956.) (10½ S.)

Es wurde die Inhibitionswirkung von Acetat, Chlorid und Azid auf Katalase untersucht. Alle drei Anionen hemmen in zunehmendem Maße die katalytische Zersetzung des Peroxydes durch das Enzym. Kinetik, wie auch $p_H$- und Temperatureinfluß, sowie die Verhältnisse bei Entfernung des Substrates, Dialyse und Verdünnung des Enzym-Substrat-Systems wurden geprüft. Es wird vermutet, daß die fortschreitende Hemmung verursacht wird durch eine direkte Inhibierung des Enzym-Substrat-Komplexes der Katalase mit Wasserstoffperoxyd.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hämmerling, J. und H. Stich-Wilhelmshaven, **Einbau und Ausbau von $^{32}P$ im Nukleolus (nebst Bemerkungen über intra- und extranukleare Proteinsynthese).** (Z. Naturforschg. **11b**, 158–161, 1956.) (4 S.)

Es wurde festgestellt, daß die RNS im Nukleolus erwachsener Kerne eine hohe Umsatzrate besitzt und weder in den Nukleolus von außen her einwandert, noch aus ihm in wesentlichen Mengen auswandert; insbesondere nicht in das Cytoplasma. Ferner ist der Nukleolus ein Ort der Proteinsynthese innerhalb des Kernes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Markham, R. L.-London, **A Modified Method of Two-Dimensional Zone Elektrophoresis Applied to Mucoproteins in Serum and Urine** (Eine modifizierte Methode der zweidimensionalen Papierelektrophorese und ihre Anwendung auf Mucoproteine in Serum und Urin). (Nature, London **177**, 125–126, 1956.) (1½ S.)

Die von Durrum angegebene Methode der zweidimensionalen Papierelektrophorese ist so modifiziert worden, daß man mit ihrer Hilfe eine direkte Anzeige von Mucoproteinfraktionen im Elektropherogramm der Serumproteine erhält. Flecken von Proteinfraktionen, die bisher als homogen angesehen wurden, werden bei dieser Methode zu elliptischen Flächen auseinandergezogen, deren größere Achsen in der Wanderungsrichtung liegen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Ke, B. und K. A. Cleudenning-Yellow Springs/Ohio, **Properties of Chloroplast Dispersions in the Presence of Detergents** (Eigenschaften von Chloroplastdispersionen in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen). (Biochim. Biophys. Acta **19**, 74–83, 1956.) (5⅓ S.)

Eine Untersuchung über die chromatographische und elektrophoretische Beweglichkeit von Chloroplastin in Dodecylsulfatlösung. Es zeigt sich, daß Chlorophylle und Karotinoide in solchen „detergent"-Lösungen mit dem löslich gemachten Lipoprotein wandern, während sie sich in Tween 20-Lösungen getrennt bewegen. Das kationaktive Zephirolchlorid bewirkt in geringer Konzentration eine Inaktivierung der Photosynthese und Hill-Reaktion und erlaubt vollkommene Extraktion von Chlorophyllen und Karotinoiden aus Chloroplastenaufschwemmungen. Anionaktive und neutrale Detergentien wirken ähnlich wie oberflächenaktive Urethane.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

## 3. Grenzflächenerscheinungen

### *a) Grenzflächenstrukturen*

Barts, E. und A. Berger-Remscheid, **Oberflächenprüftechnik.** (Ind.-Anz. **76**, 1173, 1954.) (3 S.)

Die charakteristischen Eigenschaften verschiedener Oberflächenprüfverfahren werden aufgezeigt. Je nach dem Verwendungszweck sind die betreffenden Eigenschaften der Oberfläche, z. B. Rauhtiefe, Traganteil o. a., jeweils vorzuschreiben und mit den dafür geeigneten Meßgeräten zu prüfen.

F. Peters (Hagen)

Nassenstein, H.-Leverkusen, **Die Elektronenemission von Festkörperoberflächen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung.** (Z. Naturforschg. **10a**, 944, 1955.) (9½ S.)

Nach einer Übersicht über die vorliegenden experimentellen Ergebnisse werden die bisherigen Deutungen der Elektronenemission nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung diskutiert. Es zeigt sich, daß insbesondere die Anregung der Emission durch Bestrahlung und die Parallelität und gegenseitige Beeinflussung von Thermoelektronen und Photoelektronen sowie die Ähnlichkeit der Erscheinungen an Metallen und Nichtmetallen nur schlecht erklärt werden können.

Nimmt man an, daß die Elektronen aus hochgelegenen Energieniveaus stammen, die durch die mechanische Bearbeitung geschaffen bzw. durch Bestrahlung besetzt, eventuell auch erst erzeugt werden, so ist eine einheitliche Deutung möglich. Die Theorie der Phosphoreszenz läßt sich dann auf den Verlauf des Nachstromes direkt anwenden. Die Theorie der Glow-Kurven erlaubt die Analyse der Emission bei Erhöhung der Temperatur. Experimentelle Argumente für die Richtigkeit dieser Deutung werden angeführt und die Konsequenzen der Theorie besprochen. Die Untersuchung der Elektronenemission dürfte insbesondere für die Ermittlung der Energieverteilung der Fehlstellen an oder in unmittelbarer Nähe der Oberfläche wertvoll sein.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Royen, P., A. Orth und K. Ruths-Frankfurt a. M., **Untersuchung von Oberflächen nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller. I. B-Punktsdrucke als charakteristische Konstanten.** (Z. anorg. allg. Chem. **281**, 1, 1955.) (16½ S.)

Bei der Bestimmung spezifischer Oberflächen von Präparaten aus Fe, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$, Ni, NiO und $Cr_2O_3$ nach der BET-Methode zeigte sich, daß der Gleichgewichtsdruck der adsorbierten Dämpfe (Stickstoff bei — 196° und Benzol bei + 16,00° C) bei abgeschlossener unimolekularer Bedeckung (der B-Punktsdruck) für jedes der Systeme aus Prüfdampf und fester Phase unabhängig von der Oberflächenentwicklung einen konstanten Wert hat. Die B-Punktsdrucke lassen sich auf ca. ± 3% reproduzieren, auch wenn die Oberflächen durch Sintern bis auf $^1/_{10}$–$^1/_{20}$ ihres Anfangswertes verkleinert werden. Die Gleichgewichtsdrucke bei gleicher unvollständiger Bedeckung zeigen innerhalb von Sinterreihen charakteristische Unterschiede.

Der aus der Flüssigkeitsdichte berechnete Flächenbedarf der Benzolmolekel mußte von 31 Å² auf 41 Å² korrigiert werden.

Die aus der röntgenographisch bestimmten mittleren Primärteilchengröße berechneten spezifischen Oberflächen bei 400° C gesinterter $Fe_2O_3$- und NiO-Präparate stimmten bemerkenswert gut mit den nach der BET-Methode gewonnenen Werten überein.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Hofer, L. J. E., E. Sterling und J. T. McCartney-Pittsburgh, **Structure of the Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel** (Die Struktur des durch Kohlenoxydspaltung auf Eisen, Kobalt und Nickel abgeschiedenen Kohlenstoffs). (J. Phys. Chem. **59**, 1153, 1955.) (2¾ J.)

Der durch Kohlenoxydspaltung bei 390° C auf Fe, Co und Ni abgeschiedene Kohlenstoff wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Der Kohlenstoff lagert sich in Form von Fäden von 0,01–0,2 $\mu$ Durchmesser ab. Bei Fe sind die Fäden einfach, anscheinend massiv, bei Ni scheinen sie aus Röhren oder, weniger wahrscheinlich, zwei nebeneinander liegenden Strängen zu bestehen. Auf Co treten beide Formen auf.

In den meisten dieser Fälle ist ein dichterer Kern von etwa dem gleichen Durchmesser wie der Faden zu erkennen, der etwa in der Mitte des Fädchens liegt. Die Kerne haben bei Fe die Form kleiner Scheibchen (kurze Achse parallel zur Fadenachse), bei Co sind es gut ausgebildete Oktaeder (eine [001]-Achse parallel zur Fadenachse), bei Ni treten ebenfalls Kristallflächen erkennbar auf. Auf Grund von Pulverdiagrammen wird angenommen, daß sie aus flächenzentriertem kubischen Ni und/oder aus hexagonalem Nickelcarbid bestehen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

### *b) Grenzflächenspannung und Adsorption*

Lasoski, S. W. und G. Kraus-Cincinnati/Ohio, **Polymer to Metal Adhesion. The System Polyvinyl Acetate-Steel** (Adhäsion von Polymeren an Metall. Das System Polyvinylacetat - Stahl). (J. Polymer Sci. **18**, 359, 1955.) (18 S.)

Bei sehr dünnen Filmen ist die Spannungsadhäsion zwischen Stahl und PVAc annähernd gleich der Reißfestigkeit des Polymeren. Dickere Filme haben dagegen eine geringere Adhäsion infolge der in den Filmen auftretenden Kohäsionskräfte. Die Abhängigkeit der Adhäsion von der Temperatur, vom Molekulargewicht und vom Weichmachergehalt wird studiert. - Die Messungen wurden an gereinigten bzw. teilweise oxydierten Metalloberflächen mit reinstem Polymeren durchgeführt. Eine Verschmutzung der Oberfläche, besonders durch Fette, setzt die Adhäsion stark herab.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Hepler, L. G.-Charlottesville, Virg., **Gas Adsorption on Heterogenous Surfaces** (Gasadsorption an heterogenen Oberflächen). (J. Chem. Phys. **23**, 2110, 1955.) (1¾ S.)

Untersuchung der mathematischen Behandlung der Gasadsorption an energetisch uneinheitlichen Oberflächen. Die Frage nach den richtigen Integrationsgrenzen für die Integration der Langmuir-Gleichung über die Energiewerte für die verschiedenen Adsorptionszentren wird behandelt und die physikalische Bedeutung dieser Grenzen diskutiert. Ferner werden Gleichungen abgeleitet, die die Energieverteilung der Oberflächen mit den Adsorptionswärmen in Beziehung bringen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Haul, R. A. W. und F. A. Raal-Pretoria, **Zur thermischen Zersetzung von Dolomit. VI. Adsorptionsuntersuchungen an thermisch zersetzten Dolomitkristallen.** (Z. anorg. allg. Chem. **281**, 199, 1955.) (13 S.)

Die Adsorptionsisothermen von Argon an thermisch unter verschiedenen Bedingungen zersetzten Dolomitkristallen wurden gemessen. Bei der Auswertung wurden BET-, Anderson- und Hüttig-Isothermen sowie neuere Methoden zur Berechnung der Porenradienverteilung [Theorie von Wheeler zur Anwendung der Kelvin-Gleichung, Methoden nach Carman und nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)] miteinander verglichen.

Die BET-Methode ergibt kleinere Oberflächenwerte als die beiden anderen. Bei $c \geqq 30$ scheint die Hüttig-Methode zutreffende Werte zu liefern. Bei der Berechnung der Porenradien ergibt die BJH-Methode den größten Wert für Porenvolumen und Oberfläche (Übereinstimmung mit BET-Oberfläche). Die Unterschiede sind vor allem im Bereich kleinerer Porenradien erheblich.

Im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000° C (untersucht 700–1200°) erfahren spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Kristallitgröße der Dolomit-Zersetzungsprodukte sowie lineare Schrumpfung von erhitzten Dolomitkristallen eine starke Änderung. Der Zusammenhang dieser Eigenschaften mit der Hydratation und der dabei auftretenden Expansion von gebranntem Dolomit wird erörtert.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Greene-Kelley, R.-Harpenden, **Lithium Absorption by Kaolin Minerals** (Die Absorption von Lithium durch Kaolinmineralien). (J. Phys. Chem. **59**, 1151, 1955.) (2 S.)

Werden Kaolinmineralien, bei denen die Stellen der austauschbaren Kationen mit Li besetzt sind, durch Erhitzen auf 200° C getrocknet, so verlieren die Li-Ionen ihre Austauschfähigkeit. Wahrscheinlich besetzen sie Oktaederlücken in den Silikatschichten.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Baker, M. McD., G. I. Jenkins und E. K. Rideal-London, **The Adsorption of Hydrogen by Nickel** (Die Adsorption von Wasserstoff an Nickel). (Trans. Faraday Soc. **51**, 1592, 1955.) (5 S.)

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf aufgedampfte Nickelfilme wird über die erste, schnelle Adsorption hinaus eine weitere Menge Wasserstoff durch einen aktivierten Prozeß reversibel aufgenommen. Adsorptionsmessungen und Bestimmungen des Oberflächenpotentials lassen erkennen, daß es sich dabei nicht um einen Lösungsvorgang (Beeck) handelt, sondern um eine weitere Art von Chemisorption (Rideal und Trapnell, Porter und Tompkins). Als Plätze für den zusätzlich aufgenommenen Wasserstoff werden Gitterlücken oder Zwischenräume zwischen den Makrokristallen der Aufdampfschicht angenommen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Baker, M. McD. und E. K. Rideal-London, **The Adsorption of Carbon Monoxide by Nickel** (Die Adsorption von Kohlenoxyd an Nickel). (Trans. Faraday Soc. **51**, 1597, 1955.) (4⅔ S.)

Bei der Untersuchung der Adsorption von Kohlenoxyd an aufgedampften Nickelfilmen ergab sich, daß bei — 183° C und ca. $10^{-3}$ Torr ein Molekül CO pro Ni-Atom festgehalten wird (Vergleich mit der chemisorbierten Wasserstoffmenge). Die Adsorptionswärmen fallen stetig von 35 kcal/Mol bei $\Theta = 0{,}74$ auf 4,5 kcal/Mol bei $\Theta = 1$.

Bei höheren Temperaturen setzt die Kohlenoxydspaltung unter Bildung von $CO_2$ und Nickelcarbid ein. Ihre Geschwindigkeit wird unter den vorliegenden Bedingungen durch die Diffusion des Kohlenstoffs in die feste Phase bestimmt.

Kohlenoxyd kann chemisorbierten Wasserstoff verdrängen, jedoch nicht umgekehrt. Bei tiefen Temperaturen kann Kohlenoxyd neben Wasserstoff adsorptiv festgehalten werden. Der dabei entstehende Oberflächenkomplex gibt bei Erwärmung auf 20° C Wasserstoff an die Gasphase ab.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Culver, R. V. und N. S. Heath-Adelaide, Australien, **Saran Charcoals, Part 1. Activation and Adsorption Studies** (Saran-Aktivkohlen, Teil 1. Untersuchungen zu Aktivierung und Adsorption). (Trans. Faraday Soc. **51**, 1569, 1955.) (6¼ S.)

Für 5 verschieden stark mit Wasserdampf aktivierte Kohlen, die aus Saran (ein Polyvinylidenchlorid, aus dem man Kohlen mit sehr gut reproduzierbaren Eigenschaften erhält), hergestellt worden waren, wurden Adsorptionsisothermen mit Stickstoff (77,6° K) und Äthylchlorid (0° C) aufgenommen. Die Porenvolumen wurden durch Vergleich der Quecksilber- und Heliumdichten und aus den Isothermen in guter Übereinstimmung ermittelt. Die spezifischen Oberflächen stark (bis zu 93% Gewichtsverlust) aktivierter Proben (ca. 3000 $m^2/g$) sind von der gleichen Größenordnung wie die auf Grund der röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung berechneten. Die berechneten mittleren Porenradien entsprechen den beobachteten Siebwirkungen.

Mit einem einfachen Modell aus gleichförmigen, nicht zusammenhängenden Kapillaren von 7–8 Å⌀, die bei der Aktivierung um 10–15% aufgeweitet werden (Durchmesser), kann über die Hälfte der beobachteten Zunahme des Porenvolumens erklärt werden. Der Rest wird der Bildung neuer Poren zugeschrieben.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Heath, N. S. und R. V. Culver-Adelaide, Australien, **Saran Charcoals, Part 2. Thermodynamics of Adsorption** (Saran-Aktivkohlen, Teil 2. Thermodynamik der Adsorption). (Vergleiche vorstehendes Referat.) (Trans. Faraday Soc. **51**, 1575, 1955.) (7½ S.)

Für die 5 oben angeführten Kohlen wurden die differentiellen Adsorptionswärmen und -entropien von Stickstoff und Äthylchlorid und die ent-

sprechenden integralen Werte von Äthylchlorid bestimmt.

Der Verlauf der Adsorptionswärmen mit fortschreitender Aktivierung rechtfertigt die Vorstellung, daß bei der Aktivierung die Poren etwa gleichmäßig erweitert werden. Die Abhängigkeit der integralen Adsorptionsentropie vom Bedeckungsgrad ist qualitativ mit der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit" in Übereinstimmung zu bringen. Ein Vergleich der gewonnenen Adsorptionsentropien für halbe Bedeckung mit den aus einem einfachen Modell (Barrer, Trans. Faraday Soc. **40**, 374, 1944) berechneten macht eine gewisse Beweglichkeit von Äthylchlorid bei 8,7 °C wahrscheinlich. Eine Berechnung der differentiellen molaren Strukturentropien für Stickstoff und Äthylchlorid auf stark aktivierten Proben scheint indirekt eine gewisse Bestätigung der B-Punkt-Oberflächenwerte zu ergeben.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Garden, L. A., G. L. Kington und W. Laing-Aberdeen, **The Heats of Sorption, Isotherms and Entropies of Argon in Natural and Calcium Chabazites** (Die Sorptionswärmen, Isothermen und Entropien von Argon in natürlichen und Calcium-Chabasiten). (Trans. Faraday Soc. **51**, 1558, 1955.) (11½ S.)

Die Sorption von Argon in gut reproduzierbar präparierten Proben wurde calorimetrisch und durch Aufnehmen von Isothermen sorgfältig untersucht, um zuverlässige experimentelle Daten für die Beurteilung des Zustandes der sorbierten Molekeln zu erhalten. Die Isothermen wurden vor allem im Bereich kleiner Drucke unter Berücksichtigung der Korrekturen für den Knudsen-Effekt und für kleine Temperaturschwankungen im Adsorptionsraum genau gemessen.

Differentielle und integrale molare Sorptionswärmen und die von T. L. Hill (J. Chem. Phys. **17**, 520, 1949) definierte „Gleichgewichtswärme" werden für 90° K mit einer Genauigkeit von etwa ± 25 cal/Mol mitgeteilt. Die entsprechenden Entropiewerte wurden berechnet.

Die differentielle Sorptionswärme zeigt im Vergleich zu den Werten für freie Oberflächen eine wesentlich geringere Abhängigkeit vom Bedekkungsgrad: 3820–3675 cal/Mol für $\Theta = 0{,}05$–$0{,}88$.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Packter, A.-London, **Studies on Crystal Growth of Soluble Metal Salts: Part I. The Effect of „Protecting Agents" on the Interface Reaction** (Untersuchungen über das Kristallwachstum löslicher Metallsalze: Teil I. Der Einfluß von „abschirmenden Agentien" auf die Grenzflächenreaktion). (J. Phys. Chem. **59**, 1140, 1955.) (4 S.)

Die Auswirkung des Zusatzes von zur Chelatbildung befähigten organischen Säuren, von Polyelektrolyten und von langkettigen, oberflächenaktiven Stoffen zu übersättigten Lösungen von Ag-, Cu-, Pb- und Al-Salzen auf das Kristallwachstum wurde untersucht.

Das unter sonst gleichen Bedingungen erhaltene Gesamtgewicht an Kristallen geht exponentiell mit steigender Konzentration an zugesetzten „abschirmenden" Substanzen zurück, was mit früheren Ergebnissen, die beim Studium der Kristallisation von Solen unlöslicher Metallsalze erhalten wurden, übereinstimmt. Die Keimbildungsgeschwindigkeit und das Wachtum werden schon durch die Adsorption weniger Molekeln der zugesetzten Stoffe stark beeinflußt.

Die Auswirkung der Zusätze auf die Trachtausbildung wird beschrieben.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Cutting, C. L. und D. C. Jones-London, **Adsorption of Insoluble Vapours on Water Surfaces. Part I.** (Adsorption unlöslicher Dämpfe an Wasseroberflächen. Teil I.) (J. Chem. Soc. **1955**, 4067.) (9 S.)

Die durch Adsorption von n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Toluol aus der Gasphase bei verschiedenem Partialdruck $p$ an einer Wasseroberfläche bedingte Herabsetzung der Oberflächenspannung wurde gemessen. Aus diesen Daten wurden nach der Gibbsschen Gleichung die Adsorptionsisothermen berechnet. Sie sind in allen Fällen konvex zur $p$-Achse. Die Oberflächenkonzentration $\Gamma$ hat beim Sättigungsdruck $p_0$ noch einen endlichen Wert, strebt jedoch für einen bestimmten Druck $p > p_0$ nach unendlich. Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe nimmt die Adsorption mit steigender Kettenlänge für gleiches $p$ zu, für gleiches $p/p_0$ jedoch ab. Daraus ist zu schließen, daß die Verweilzeit eines Moleküls an der Wasseroberfläche mit steigender Kettenlänge zwar zunimmt, aber in geringerem Maße als an der Oberfläche der eigenen Flüssigkeit. Bei $p_0$ bildet Oktan eine unvollständige Monoschicht, Pentan jedoch eine Multischicht. Die zweidimensionale Zustandsgleichung der adsorbierten Schichten entspricht gasförmigen Filmen, bei denen der Einfluß der Attraktion überwiegt.

H. Lange (Düsseldorf)

Jones, D. C. und R. H. Ottewill-London, **Adsorption of Insoluble Vapours on Water Surfaces. Part II.** (Adsorption unlöslicher Dämpfe an Wasseroberflächen. Teil II.) (J. Chem. Soc. **1955**, 4076.) (13 S.)

Die Adsorptionisothermen der homologen Kohlenwasserstoffe von n-Pentan bis n-Oktan sowie von 2,2,4-Trimethylpentan an einer Wasseroberfläche wurden bei verschiedenen Temperaturen aus der Oberflächenspannungserniedrigung ermittelt. Alle Isothermen entsprechen einer Gleichung der Form $\Gamma = Bp/(1 - kp)$, wobei $\Gamma$ die Oberflächenkonzentration, $p$ der Partialdruck, $B$ und $k$ Konstanten sind. Hieraus und aus der Gibbsschen Gleichung ergibt sich eine Beziehung zwischen $p$ und der Oberflächenspannungserniedrigung, die der Gleichung von v. Szyszkowski analog ist, sich aber von ihr in den Vorzeichen unterscheidet. Die freie Energie der Adsorption nimmt in der homologen Reihe pro C-Atom um 420 cal/Mol zu. Die Adsorptionswärme ist in allen Fällen kleiner als die Kondensationswärme; die Differenz zwischen beiden nimmt in der homologen Reihe mit steigender Kettenlänge zu. Die Adsorptionsentropie entspricht dem Verlust eines der drei im Gasraum vorhandenen Translationsfreiheitsgrade bei der Adsorption.

H. Lange (Düsseldorf)

### *d) Heterogene Katalyse*

Molinari, E.-Rom, **On the Relation between the Constants of the Arrhenius Equation in Heterogeneous Catalysis and its Significance for the Desorption Process** (Über die Beziehung zwischen den Konstanten der Arrheniusschen Gleichung in der heterogenen Katalyse und ihre Bedeutung für den Desorptionsvorgang). (Z. phys. Chem., N.F. **6**, 1–7, 1956.) (16½ S.)

Die bekannte Beziehung $\ln k_0 = \ln B + E/R\Theta$ zwischen den Konstanten $k_0$ und $E$ der Arrheniusschen Gleichung wird diskutiert und auf neuere Ergebnisse kinetischer Messungen der heterogenen $H_2$-$D_2$-Austauschreaktion angewandt. Nach einem Überblick über die bisherigen Deutungen der „$\Theta$-Regel" wird für den vorliegenden Fall (verschieden aktivierte ZnO-, Mo-, W- und U-Katalysatoren) zur Deutung ein Reaktionsmechanismus mit einer (durch Adsorption) induzierten Desorption als geschwindigkeitsbestimmendem Teilschritt vorgeschlagen. $\Theta$ ist dann die Temperatur, bei der die experimentelle Aktivierungsenergie von dem der Desorption entsprechenden Wert auf den Wert für die Adsorption übergeht.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Langenbeck, W., H. Dreyer, D. Nehring und J. Welker-Rostock, **Über Mischoxalat-Kontakte.** (Z. anorg. allg. Chem. **281**, 90, 1955.) (8¼ S.)

Die durch gemeinsame Fällung der Oxalate aus Nitratlösungen erhaltenen Mischsalze (Ni-Mg-, Co-Mg- und Ni-Zn-Mischungsreihen) wurden bei Temperaturen von 260 bis nahe 500° C zersetzt. Die so gewonnenen Kontakte wurden auf ihre Hydrieraktivität geprüft. Als Testreaktionen dienten die Hydrierungen von Cyclohexen, Zimtsäureäthylester und Butinsäureäthylester in Benzollösung bei 20° C und die Benzolhydrierung in der Gasphase bei 60–300° C. Alle Versuche bei Atmosphärendruck.

Die Mischkontakte waren, wenn man auf die Ni- bzw. Co-Menge bezieht, außerordentlich aktiv. Einige übertrafen Raney-Ni nach Adkins um das Fünffache.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

## 4. Kolloide Systeme

### *a) Dispersionen*

Bergin, M. J. und K. H. Böttler-Salem, Mass., **Measurement of Particle Size Distribution of Phosphors** (Messung der Teilchengrößenverteilung von Phosphoren). (J. Electrochem. Soc. **101**, 149, 1954.) (6 S.)

Beschrieben wird eine Schnellmethode zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung durch optische Messung der Sedimentation. Es wird gezeigt, daß der scheinbare Durchmesser sehr durch den Grad der Zerteilung des Pulvers beeinflußt wird, und daß reproduzierbare Messungen eine sorgfältige Kontrolle des Zerteilungsgrades erfordern.

F. Peters (Hagen)

Bhattacharya, A. K., R. Kumar und A. K. Bhattacharya-Agra, Indien, **A New Equation between the Time of Coagulation and Electrolyte Concentration-Studies on Copper Ferrocyanide Sol** (Eine neue Gleichung zwischen Koagulationszeit und Elektrolytkonzentration. Untersuchungen an Kupferferrocyanid-Sol). (J. Colloid Sci. **10**, 551, 1955.) (7 S.)

Eine neue Beziehung zwischen der Konzentration der koagulierenden Elektrolyte und der Koagulationszeit wurde am Kupferferrocyanid-Sol untersucht. Es ergab sich Übereinstimmung der Beobachtungen mit der neuen Gleichung:

$$C = a + (m \cdot 1/t)\,(n + 1/t)$$

worin $C$ und $t$ Elektrolytkonzentration, bzw. Koagulationszeit, bedeuten: $a$, $m$ und $n$ sind Konstanten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *c) Aerosole und Schäume*

Feifel, E. und R. Prochazka-Wien, **Neues elektrostatisches Staubgehalts-Meßgerät.** (VDI-Z. **97**, 113, 1955.) (5 S.)

Die Reihe der mechanischen, physikalischen oder chemischen Größen, die man heute mittels geeigneter Geber in elektrische Größen umwandeln und elektrisch messen kann, ist durch ein neues Staubgehalts-Meßgerät erweitert worden. Das Gerät spricht in den praktisch wichtigen Grenzen des Staubgehaltes auf kleinste beliebig rasche Änderungen verzögerungsfrei an. Es ist als Betriebsüberwachungsinstrument geeignet, da es über die Staubgehalts-Schwankungen Änderungen im Arbeitsprozeß anzeigt, und kann auf Grund dessen unmittelbar zum Regeln benutzt werden. Das Gerät kann auch nach entsprechender Eichung zum Messen von Absolutwerten des Staubgehaltes verwendet werden; so kann man z. B. die Momentanwerte des Staubgehaltes im Roh- und Reingas einer Entstaubungsanlage praktisch gleichzeitig auf die Trommel eines Registrierapparates übertragen. Die Möglichkeit, integrierende Messungen in einem Gaskanalquerschnitt vorzunehmen und außer den bekannten Fühlern für den Gasdurchsatz, für die Temperatur und Feuchte auch einen Staubfühler einzusetzen, um auf einem Registrierstreifen alle Größen einer Staubgehaltsmessung festzuhalten, stellt einen wesentlichen Fortschritt dar.

F. Peters (Hagen)

Krüpe, E.-Hamm, M. Landwehr-Bochum und B. van Bürck-Unna, **Staubbekämpfung mit Düsen im Bruchbau.** (Glückauf **91**, 1346, 1955.) (6½ S.)

Der beim Rauben im Bruchbau entstehende Staub läßt sich nach dem beschriebenen Verfahren durch Versprühen von Wasser auch in schwierigen Staubverhältnissen bis auf ein nach Menge und Art ungefährliches Maß niederschlagen. Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Vergleichsmessungen beweisen, daß bei richtiger Anwendung des Verfahrens mit einem mittleren Rückgang der Staubmenge um 80% gerechnet werden kann. Salzhaltiges Wasser ist für die Niederschlagung des Staubes mindestens so wirksam wie salzfreies. Es verursacht aber Schwierigkeiten bei der quantitativen und qualitativen Staubmessung.

F. Peters (Hagen)

### *d) Assoziationskolloide*

Hutchinson, E. und L. Winslow-Stanford/Calif., **Heats of Micelle Formation** (Mizellbildungswärmen). (J. Phys. Chem. **60**, 122, 1956.) (1 S.)

In der graphischen Darstellung „Lösungswärme gegen Konzentration an mizellbildender Substanz" besitzt die Kurve eine Sprungstelle für die Mizellbildungskonzentration. Die hieraus berechenbare Mizellbildungswärme beträgt für Na-Decylsulfat in 0,1 NaCl-Lösung etwa — 0,3 kcal/Mol, für K-Laurat in $H_2O$ — 0,09 kcal/Mol. Da man aus Lichtstreuungsmessungen weiß, daß Salze einen erheblichen Einfluß auf die Mizellbildung haben, erscheint der Wert für Na-Decylsulfat zu klein, stützt aber die Auffassung, daß Mizellen eine lockere Struktur haben. Der Wert für K-Laurat ist durch Hydrolyse verfälscht, da Laurinsäure positive Lösungswärme hat.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Sakurai, T.-Tokyo, **The Cross-Chain Configuration and a New Type of Phase Transformation in Solid Long Chain Acid Amides** (Die Konfigurations-Verzweigungs-Kette und ein neuer Typus des Phasenüberganges in festen Säureamiden mit langer Kette). (J. Phys. Soc. Jap. **10**, 1040, 1955.) (8 S.)

Aus Röntgenuntersuchungen an einzelnen Kristallen von Säureamiden mit langer Kette (C = 10 bis C = 18) ließen sich drei Phasen ermitteln: Phase *A* bei Palmitin-, Myristin- und Caprinsäureamiden zeigt Kettenverzweigungen, ähnlich, wie sie bei Kaliumseifen festgestellt werden. In den Phasen *B* (Palmitin- und Stearinsäureamide) und *C* (Stearinsäureamid unter bestimmten Bedingungen) sind die Ketten parallel gelagert, wie in den gewöhnlichen Verbindungen mit langer Kette. Sämtliche Phasen sind anscheinend stabil bei Raumtemperatur, aber beim Erhitzen ist ein irreversibler *A*-*B*-Übergang bei Palmitinsäureamid möglich, ohne daß sich der Bauplan bei dieser Transformation ändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, R. und B. Tamamushi-Tokio, **Dielectric Studies on Colloidal Solutions. I. High-frequence Conductivity of Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts** (Dielektrische Untersuchungen an kolloiden Lösungen. I. Hochfrequenz-Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen von Paraffinketten-Salzen). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 545–549, 1955.) (3 S.)

Die Hochfrequenzleitfähigkeit von Lösungen von Natriumdodecylsulfat, Natriumoleat und Dodecylaminhydrochlorid wurde bei Frequenzen von 15 und 30 MHz bestimmt. Der Einfluß der Hochfrequenz wurde deutlich bei der kritischen Mizellenkonzentration, und der Effekt läßt sich auf der Grundlage der Debye-Falkenhagen-Theorie deuten. Das Auftreten eines Maximums und die schrittweise Abnahme im Hochfrequenzeinfluß werden durch die Verkürzung der Relaxationszeit oder durch die Reduktion der elektrostatischen Wechselwirkung gedeutet, die auf die Bindung der Mizellenstruktur bei Zunahme der Konzentration zurückgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *e) Gele*

Simpson, W. und T. Holt-Manchester, **Gelatination in Addition Polymerization** (Die Gelatinierung von Additionspolymerisaten). (J. Pol. Sci. **18**, 335–349, 1955.) (15 S.)

Bei der Polymerisation des Diallylphthalates tritt eine Zyklisierung oder Vernetzung auf, und zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen Umsatz und Gelierungspunkt wurde von Gordon eine Theorie aufgestellt. Um sie zu prüfen, wurde die Polymerisation der Diallylester von Isophthal-, Terephthal-, Oxal- und Sebacinsäure untersucht. Bei ihnen tritt die Gelierung bei 25% Umsatz, rund 10% höher als dem theoretischen Wert auf. Die Größe der Moleküle ist an diesem Punkt gleich, und die Ketten sind zu 40% ungesättigt, mit Ausnahme des Diallylphthalates (26%). Die Theorie von Gordon trifft also nicht zu, die Übereinstimmung beim Diallylphthalat ist wahrscheinlich ein Zufall. Im Gegensatz zur Theorie gelieren alle drei Phthalate beim gleichen Umwandlungsgrad, obgleich der polymere Ortho-Ester erheblich weniger freie vernetzungsfähige Allylgruppen besitzt und einen geringeren Polymerisationsgrad aufweist als seine beiden Isomeren.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Pontius, R. B., M. L. Kaplan und R. M. Husney-Rochester, N.Y., **The Effect of Buffer and Electrolyte on the Diffusion of an Acid Dye in Gelatin** (Der Einfluß von Puffern und Elektrolyten auf die Diffusion eines Säure-Farbstoffes in Gelatine). (J. Phys. Chem. **60**, 9–12, 1956.) (4 S.)

In dünnen Schichten von Gelatine wird nach oberflächlichem Anfärben mit einem Säure-Farbstoff durch rasche Gefriertrocknung die Diffusion unterbunden und nach Entwässern der Probe mittels Mikro-Densitometermessungen die Farbstoffdichte bestimmt, wobei auch der Einfluß von Puffern und Elektrolyten auf die Durchdringung untersucht wird. Die maximale Farbstoffkonzentration in der Gelatine (die viel größer ist als im Färbebad), wird in der Gelatineoberfläche nicht sofort beim Anfärben erreicht. Diese Zeitabhängigkeit der Oberflächenkonzentration erschwert die Berechnung der Diffusionskonstanten.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

## 5. Makromolekulare Substanzen

### *a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)*

Stamm, A. J.-Madison, Wisc., **Diffusion of Water into Uncoated Cellophane. I. From Rates of Water Vapor Adsorption, and Liquid Water Absorption** (Diffusion von Wasser in überzugfreies Cellophan. I. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf und flüssigem Wasser). (J. Phys. Chem. **60**, 76–82, 1956.) (6½ S.)

Untersuchung der Quellung und der Absorption von Wasser und Wasserdampf (84% relativer Dampfdruck) bei verschiedenen Temperaturen an überzugfreiem, regeneriertem Cellophan zweierlei Stärke. Die auf gewöhnliche Weise berechneten Diffusionskoeffizienten bestätigen die Auffassung, daß der Feuchtigkeitsgradient quer durch den Film parabolisch ist. Die berechnete Aktivierungsenergie ist etwa die Summe der Quellungsenergie und der Kondensationswärme.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Stamm, A. J.-Madison, Wisc., **Diffusion of Water into Uncoated Cellophane. II. From Steady-State Diffusion Measurement** (Diffusion von Wasser in überzugfreies Cellophan. II. Messungen des stationären Zustandes der Diffusion). (J. Phys. Chem. **60**, 83–86, 1956.) (4 S.)

Untersuchung der Diffusion von Wasser durch überzugfreies, regeneriertes Cellophan bei zwei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen an der Grenzfläche. Die Diffusionskonstanten werden aus den linearen Dampfdruckgradienten und den parabolischen Feuchtigkeitsgradienten berechnet. Die Werte zeigen, daß die Diffusion vom Dampfdruck bestimmt wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Gonçales, J. M., R. Molinari und H. F. Deutsch-Sao Paulo, **Chromatographic and Immunochemical Studies on Lysocyme** (Chromatographische und immunochemische Untersuchungen an Lysozym). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 171, 1956.) (8½ S.)

Kristallisiertes Lysozym erwies sich als einheitlich bei der Elutionsanalyse unter Ausnützung des $p_H$-Gradienten; aber bei der direkten Elutionsanalyse waren mehrere Komponenten festzustellen. Die chromatographierte Substanz und die isoelektrischen Chlorid- und Carbonatpräparate waren immunochemisch äquivalent.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Leray, J.-Straßburg, **Réalisation d'un appareil de birefringence d'écoulement à rotor extérieur. Application de la polydispersité d'une solution de virus de la mosaique du tabac** (Aufbau einer Apparatur für Strömungsdoppelbrechung mit äußerem Rotor. Anwendung auf die Untersuchung der Polydispersität einer Lösung von Tabakmosaikvirus). (J. Chim. Phys. **52**, 755, 1955.) (10 S.)

Beschreibung einer Zelle zur Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung, die fixierte Fenster und eingebaute Temperiervorrichtung besitzt und die Untersuchung eines großen Bereiches von Laminar-Gradienten gestattet. Die Grenzen der erreichbaren Meßgenauigkeit werden diskutiert und die Eichung der Apparatur mit einer reinen Flüssigkeit beschrieben. Die Untersuchung von Tabakmosaikviruslösung wird als Demonstrationsbeispiel angeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, Ch. und J. G. Buzzell-Iowa City, **The Viscosity of Aqueous Solutions of Bovine Serum Albumin between $p_H$ 4,3 and 10,5** (Die Viskosität wäßriger Lösungen von Rinder-Serumalbumin im $p_H$-Intervall zwischen 4,3 und 10,5). (J. Phys. Chem. **60**, 225, 1956.) (6½ S.)

Die Viskosität von Rinderserumalbumin-Lösungen wurde bestimmt in Abhängigkeit von Konzentration, $p_H$-Wert und Ionenstärke. Im $p_H$-Intervall zwischen $p_H$ 4,3 und 10,5 lassen sich die Ergebnisse durch die Annahme eines kompakten, hydratisierten, nicht deformierbaren Proteinmoleküls deuten, dessen Gestalt der Kugel sehr nahe kommt. Der Konzentrationseinfluß ist zusammengesetzter Natur: einmal ist er unabhängig von Ladung und Ionenstärke, während der zweite Teileffekt mit dem Quadrat der Ladung ansteigt und mit der Ionenstärke abnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reinhardt, R. M., J. D. Reid und G. C. Daul-New Orleans, **The Properties of Cotton Reacted with β-Propiolactone** (Die Eigenschaften von mit β-Propiolacton behandelter Baumwolle). (Text. Res. J. **26**, 1, 1956.) (8⅔ S.)

Baumwolle wird (nach zwei Methoden, einer alkalischen und einer Rückflußmethode) mit β-Propiolakton bis zu einer etwa 50%igen Erhöhung ihres Gewichts behandelt. Reißfestigkeit und Knickscheuerbeständigkeit nehmen mit Erhöhung des Gewichts ab, ebenso die Reißfestigkeit nach anfänglicher Zunahme, die Bruchdehnung nimmt dagegen zuerst ab, dann zu. Bei niedrigen Gewichtszunahmen reagiert zufolge den Röntgendiagrammen nur der amorphe Anteil der Zellulose, bei hoher Gewichtszunahme, wie sie nach der alkalischen Methode erreichbar ist, reagiert auch der kristalline Anteil. Praktische Bedeutung scheint der mit β-Propiolakton behandelten Baumwolle heute noch nicht zuzukommen. Es werden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Fasern und Faserquerschnitten gezeigt, deren Gewicht durch die β-Propiolaktonbehandlung bis zu 125% zugenommen hatte. Erst ab 88 Gew.%-Zunahme wird die Form des Faserquerschnitts verändert. Nach der alkalischen Methode behandelte Baumwolle ist steifer als die nach der Rückflußmethode behandelte. Das durch (chemische) Reaktion mit der Zellulose gebildete Graft-Polymere befindet sich elektronenmikroskopisch sichtbar auf der Faseroberfläche, ist aber im Gegensatz zu Poly-β-propiolakton nicht azetonlöslich. Die behandelte Baumwolle ist im Gegensatz zu acetylierter oder mit Akrylnitril behandelter Baumwolle nicht besonders mikrobenbeständig. Eine Verbesserung der Beständigkeit wurde dagegen gegenüber Stickstoffdioxyd beobachtet. Verseifung führt zu Carboxyäthylzellulose.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Katz, S.-Berkeley, Cf., **The Free-volume Theory of Three Component Systems with Special Reference to Sedimentation in the Ultracentrifuge** (Theorie des freien Volumens für Drei-Komponentensysteme unter besonderer Berücksichtigung der Sedimentation in der Ultrazentrifuge). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 300, 1956.) (3 S.)

Ein Wechselwirkungskoeffizient wurde für den Fall der Anwendbarkeit der Thermodynamik des Drei-Komponentensystems auf der Grundlage der Theorie des freien Volumens berechnet. Das untersuchte System bestand aus einer makromolekularen Komponente in einer Lösung von zwei kleineren Molekelarten. Den Ergebnissen kommt besondere Bedeutung zu im Zusammenhang mit Versuchen, die zur Messung der Hydratation von biologischen Makromolekülen durch ihre Sedimentation in Lösungsmittelgemischen durchgeführt wurden. Eine Gleichung wird abgeleitet für die Dichte der Sedimentationsgeschwindigkeit Null. Sie gestattet die Vorausberechnung dieser Größe, wenn sie Werte kleiner als den reziproken Betrag des partiellen spezifischen Volumens der makromolekularen Komponente annimmt, selbst dann, wenn die relativen Molekulargrößen berücksichtigt werden. Kurz diskutiert wird der Zusammenhang der Ergebnisse mit den nach anderen physikalischen Methoden ermittelten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williams, R. J. P.-Oxford, **Models for Metallo-Enzymes** (Modell für Metall-Enzyme). (Nature **177**, 304, 1956.) (3 S.)

Es werden die verschiedenen möglichen Funktionen betrachtet, die Kationen in biologischen Systemen ausüben können. Die Eigenschaften von Komplexionen in Lösungen werden kritisch diskutiert im Hinblick auf ihre Absorptionsspektren und Stabilität. Es folgt dann eine kurze Betrachtung von einigen wesentlichen Eigenschaften der Metall-Enzyme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lipshitz, R. und E. Chargaff-New York, **Studies on Nucleoproteins. IV. Preparation of the Deoxyribonucleoprotein and Fractionation of the Deoxyribonucleic Acid of Wheat Germ** (Untersuchungen an Nukleoproteinen. IV. Gewinnung von Desoxyribonukleoprotein und Fraktionierung der Desoxyribonukleinsäure aus Weizenkeimlingen). (Biochim. Biophys. Acta **19**, 256, 1956.) (10 S.)

Isolierung, Reinigung und Zusammensetzung von Desoxyribonukleoprotein und Desoxyribonukleinsäure aus Weizenkeimlingen werden beschrieben. Der Zuckerbestandteil wurde als 2-Desoxyri-

bose identifiziert. Die Nukleotidzusammensetzung der Pentosenukleinsäure aus Weizenkeimlingen wurde ebenfalls untersucht. Anscheinend enthält diese Nukleinsäure kein 5-Methylcytosin. Die Grundlagen der Fraktionierungsmethoden für Nukleinsäuren werden aufgeführt und die Folgerungen diskutiert, die sich aus der ungleichmäßigen Verteilung des 5-Methylcytosins ergeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

### *b) Synthetische Makromoleküle*

Morawetz, H.-Brooklyn, **Polymer Association. II. Osmotic Pressure of an Associating Polymer in Mixed Solvents** (Assoziation von Polymeren. II. Osmotischer Druck eines assoziierenden Polymeren in gemischten Lösungsmitteln). (J. Polymer Sci. **18**, 455–460, 1955.) (5½ S.)

Molekulargewichtsbestimmungen durch osmotische Messungen ergeben für Copolymere von 5% Methacrylsäure und 95% Methylmethacrylat in Benzol eine erhebliche Molekularassoziation. Diese Erscheinung läßt sich gut durch die Annahme deuten, daß das Copolymere im Durchschnitt weniger als zwei freie Carboxylgruppen hat, die intermolekular assoziieren können. Bei Gegenwart weiterer Lösungsmittel kann man aus der Abhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte von der Konzentration dieser „Co-Lösungsmittel" die Gleichgewichtskonstante für die Assoziation der freien Carboxyle mit den Co-Lösungsmittelmolekülen abschätzen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Udy, D. C. und J. D. Ferry-Madison, Wisc., **Interactions in Polymer Solutions observed by Equilibrations Across Membranes** (Untersuchung der Wechselwirkung in Lösungen von Polymeren durch Beobachtung des Ausgleichs durch Membranen). (J. Phys. Chem. **60**, 123, 1956.) (½ S.)

Zu 5%igen Lösungen von Polymeren (Polyvinylacetat, Styrol-Maleinanhydrid u. a.) wurden inner- oder außerhalb eines Cellophanschlauches verschiedene Reagenzien (Dimethylphthalat, Cyclohexanon, Phenylharnstoff) in geringen Konzentrationen zugegeben und der Einfluß der Polymeren auf deren Verteilung studiert. Der Effekt ist kleiner als bei Proteinen und Nukleinsäuren. Jedoch wurde für Methylgrün eine starke Wechselwirkung festgestellt, die vergleichbar ist mit der Farbstoffbindung an Serum-Albumin.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Doty, P. und J. T. Yang-Cambridge, Mass., **Polypeptides. VII. Poly-γ-Benzyl-L-Glutamate: The Helix-Coil Transition in Solution** (Polypeptide. VII. Poly-γ-Benzyl-L-Glutaminat: Der Übergang Helix-Knäuel in Lösung). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 499, 1956.) (1¼ S.)

Die Umwandlung der Helix-Konfiguration von Poly-γ-Benzyl-L-Glutaminat in die des statistischen Knäuels wurde in Abhängigkeit von Lösungsmittelzusammensetzung und Temperatur verfolgt und erwies sich als reversibel. Als Meßgrößen wurden Viskositätszunahme, Strömungsdoppelbrechung und optische Drehung bestimmt. Diese blieben zunächst ziemlich konstant in Dichloräthylen-Dichloressigsäuremischungen, bis bei 76 Vol.%-Anteil des letzteren Lösungsmittels plötzlich eine scharfe Änderung eintrat. Bei höheren Konzentrationen waren dann die Eigenschaften die gleichen, wie sie eine reine Dichloressigsäurelösung des Polypeptides zeigt. Die Helix ist bei höheren Temperaturen die stabilere Struktur. Hier liegen also die Verhältnisse umgekehrt zu denen der Proteindenaturierung. Durch die Beteiligung des Lösungsmittels findet dieser scheinbare Widerspruch seine Erklärung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sadron, Ch.-Straßburg, **The Morphology of Large-Chain Molecules** (Morphologie von Ketten-Makromolekülen). (Nature **177**, 205, 1956.) (3 S.)

Übersicht über die Möglichkeiten zur Bestimmung der morphologischen Parameter von Makromolekülen in Verbindung mit Größe, Gestalt oder statistischer Verteilung der Konfiguration.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Terayama, H.-Urbana, Ill., **Viscosimetric and Light Scattering Behavior of Polyelectrolyte Solutions in the Presence of Added Electrolytes** (Viskosimetrisches und Lichtstreuungsverhalten von Polyelektrolytlösungen bei Gegenwart von zugesetzten Elektrolyten). (J. Poly. Sci. **19**, 181, 1956.) (8 S.)

Das Lichtstreuungsvermögen und die Viskosität von Polyvinylalkohol-Kaliumsulfat-Lösungen wurde in Gegenwart von zugesetzten Elektrolyten nach den verschiedenen Verdünnungsmethoden untersucht. Das viskosimetrische Verhalten solch starker Polyelektrolyte läßt sich durch ziemlich einfache empirische Gleichungen ausdrücken, die dem Typus der Verdünnungsmethode angepaßt sind. Die Beobachtungen werden diskutiert, wobei die Änderungen der Molekülgröße und der intermolekularen Wechselwirkung bei der Verdünnung als wesentlichste Faktoren angesehen werden. Auch die Lichtstreuungsmessungen stehen nicht im Widerspruch hierzu. Die starke zwischenmolekulare Wechselwirkung ist durch die große elektrische Ladung und die langgestreckte Struktur der Polyelektrolytpartikel bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saldick, J.-Upton, N.Y., **Thermal Initiation of Vinyl Polymerization by Ceric Solutions** (Thermische Auslösung der Vinylpolymerisation durch Cerisalz-Lösungen). (J. Poly. Sci. **19**, 73, 1956.) (2 S.)

Lösungen von Ceriperchlorat, -nitrat und -sulfat lösten die Vinylpolymerisation im Dunkeln aus mittels eines normalen Freiradikal-Mechanismus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. und S. M. Fok-Cleveland, **Rheology of Synthetic Latex. V. Flow Behavior of Low-Temperature GR-S Latex** (Rheologie von synthetischem Latex. V. Fließ-Verhalten von Tief-Temperatur GR-S Latex). (J. Coll. Sci. **10**, 482, 1955.) (12 S.)

Im Temperaturbereich von 20–50° C und bei Konzentrationen bis 0,60 Vol.-Teilen Polymerem wird das Fließverhalten von GR-S Latex untersucht. Die Abhängigkeit von den Scherkräften wird im Bereich von 50–800 dyn/cm² gemessen. Unterhalb einer Konzentration von 0,25 Vol.-Teilen verhält sich der untersuchte Latex wie eine Newtonsche Flüssigkeit, während oberhalb dieser Konzentration Nicht-Newtonsches Verhalten festgestellt wird. Diese Abweichung vom Newtonschen Verhalten ist temperaturunabhängig, jedoch abhängig von den angreifenden Scherkräften und der Konzentration, wobei der Einfluß der Scherkräfte kompliziert und schwer erfaßbar ist. Das Fließverhalten des Latex kann durch eine modifizierte Eilers-

Gleichung beschrieben werden, in welcher die beiden Parameter Funktionen der Temperatur und der Scherkräfte sind.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in erster Linie auf die Änderung der Viskosität von Wasser zurückzuführen ist und erst in zweiter Linie auf die Abnahme der Aktivierungsenergie für das Fließen des Latex, welche von der Konzentration abhängt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Takayanagi, M.-Fukuoga, Japan, **Molecular Weight Dependence of Rate of Crystallisation in Polyesters** (Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit in Polyestern vom Molekulargewicht). (J. Polymer Sci. **19**, 200–205, 1956.) (5 S.)

Die Kristallisation in fraktionierten Polyäthylensuccinaten ist abhängig von Kristallkeimbildung und -wachstum. Während bei höheren Temperaturen als der der maximalen Kristallisation die Keimbildung entscheidend ist, spielt bei tieferen Temperaturen die Diffusion eine größere Rolle, wobei sich unter Berücksichtigung von Viskosität, Temperatur und Molgewicht eine einfache Beziehung zwischen Kristallisationsgeschwindigkeit und Molekulargewicht finden läßt. Ist die Temperatur höher als die der maximalen Kristallisation, steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem Molekulargewicht. Ist sie tiefer, sind die Verhältnisse umgekehrt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Nishioka, A. und R. Koyama-Tokyo, **Apparent Molecular Weight of Polytrifluorochloroethylene** (Indirekte Methode der Molekulargewichtsbestimmung an polymerem Trifluorochloroäthylen). (J. Polymer Sci. **19**, 207–210, 1956.) (3 S.)

Wegen vollkommener Unlöslichkeit bei Zimmertemperatur ist die Molekulargewichtsbestimmung am Polytrifluorchloräthylen äußerst schwierig, und man ist auf indirekte Methoden, z. B. den NST (No Strength Temperatur)-Test angewiesen. Ein Streifen des Polymeren von genau festgelegten Abmessungen wird in einem Ofen befestigt und an einem Ende, das eine Kerbe besitzt, belastet. Die Temperatur, bei welcher der Streifen an der Kerbe abreißt, ist der NST-Wert. Für den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und NST-Wert werden einfache Beziehungen gegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Small, P. A-Welwyn Garden-City, Engl., **The Effects of Crosslinking and Chain Scission on Molecular Weight Distributions** (Die Wirkung der Vernetzung und des Kettenabbruches auf die Molekulargewichtsverteilung). (J. Pol. Sci. **18**, 431–435, 1955.) (4 S.)

In einem Brief an den Herausgeber wird auf die Vorteile der Anwendung von Transformationen auf die theoretisch-rechnerische Behandlung bei der Berechnung der Abhängigkeit des Gelanteils von der Vernetzung und dem Kettenabbruch hingewiesen. Am Beispiel kernstrahlvernetzten Polyäthylens wird das Verfahren näher erläutert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H., W. v. Fischer, W. M. Ellslager und G. Sarvadi-Cleveland/Ohio, **Emulsion Polymerization of Butadiene and Styrene in Presence of Carbon Black** (Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol in Gegenwart von Ruß). (J. Polymer. Sci. **19**, 29–38, 1956.) (10 S.)

Für die Emulsionspolymerisation von Butadien und Butadien-Styrol in Gegenwart von Ruß wird eine optimale Vorschrift ausgearbeitet, nach welcher ein 50%iger Umsatz in 16 Stunden erreicht wird. Als Initiator wird Persulfat verwendet. Das so erhaltene Polymere hat eine größere Reißfestigkeit als das ohne Ruß hergestellte, und die Dehnbarkeit ist um 60–100% größer als beim üblichen Produkt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation (bei 50°) ist von der Art des Rußes, vom Emulgator und von der Herstellung der Emulsion abhängig. Zwei Nachteile der entwickelten Vorschrift sind: starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Umsätzen über 50% und die geringe Stabilität des Rußes im Latex bei Umsätzen von 30%.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Mandelkern, L., M. Tryon und F. A. Quinn-Washington, **The Melting Behavior of Polybutadienes** (Das Schmelzverhalten von Polybutadienen). (J. Polymer Sci. **19**, 77–86, 1956.) (10 S.)

Polybutadien besteht aus 3 strukturell verschiedenen Grundeinheiten, den trans-1,4- und cis-1,4-Einheiten, sowie der 1,2-(Vinyl)Gruppierung. An der Kristallisation beteiligen sich jedoch nur die trans-1,4-Einheiten. Man kann Polybutadien daher als Copolymeres aus den kristallisierenden trans-1,4-Einheiten und den beiden nicht kristallisierenden Einheiten auffassen. – Die Schmelztemperaturen von fünf emulsionspolymerisierten Butadienen mit unterschiedlichem Gehalt an trans-1,4-Einheiten wurden gemessen. Die erhaltenen Werte liegen erheblich höher als die früher angegebenen. Nach der Theorie der Schmelzpunktserniedrigung für Copolymere erhält man daraus eine Schmelzwärme von 18,5 cal/g pro trans-1,4-Einheit.

Die Refraktionsindizes und die Dichten der amorphen Polymeren wurden bei 25° bestimmt; dabei wurde gefunden, daß die spez. Refraktionen von der Zusammensetzung des Polymeren unabhängig sind.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

## 6. Experimentelle Methodik

### *a) Methoden und Geräte*

Adair, G. S.-Cambridge, Engl., **Modified Collodion Membranes Impermeable by Proteins with Comparitively Small Molecules** (Neue Art von Collodiummembranen, die für Proteine mit verhältnismäßig kleinen Molekülen undurchlässig sind). (Biochem. J. **62**, 26 p., 1956.) (½ S.)

Ein hier beschriebener neuer Typus von Collodium-Membranen bewährte sich bei der Druckanalyse und Bestimmung des osmotischen Druckes von Proteinlösungen mit verhältnismäßig kleinen Molekeln. So erzielte man befriedigende Resultate bei einem Proteinspaltprodukt aus Elastin, dessen Molekulargewicht nur etwa 5500 ± 100 betrug.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stühlen, F. und H. Horn-Bonn, **Eine einfache Methode zur Unterscheidung handelsüblicher Polyamide.** (Kunststoffe **46**, 63, 1956.) (2½ S.)

Die in Deutschland handelsüblichen Polyamide werden durch das unterschiedliche Verhalten ihrer Hydrolysate in 6 n-Salzsäure und durch Bestimmung der Schmelzpunkte der Polyamide und der bei der Hydrolyse ausgefallenen Säuren charakterisiert. Zur sicheren Unterscheidung der Misch-

polyamide Ultramid 6A und Ultramid 1C wird eine papierchromatographische Trennung der Aminkomponenten durchgeführt.

Polyurethane lassen sich von Polyamiden durch den Geruch der Verbrennungsgase leicht unterscheiden.

A. Giller (Wiesbaden)

### *b) Analyse*

Zoellner, H.-Wiesbaden-Biebrich, **Zwei Jahre Betriebserfahrungen mit Flammenphotometer, Kolorimeter und Spektrometer.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 39, 1956.) (7 1/3 S.)

Die Arbeit gibt einen Überblick über die in der Überschrift genannten Geräte, deren Bedienung, Arbeitsgenauigkeit und Selektivität. Sie soll die Beurteilung bei einer eventuellen Anschaffung erleichtern. Einige Analysenvorschriften und -resultate werden am Schluß angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Freund, M. und Vámos, A.-Budapest, **Mikroviskosimeter.** (Erdöl u. Kohle **8**, 895, 1955.) (4 S.)

Die Arbeit beschreibt ein Kapillarviskosimeter, mit dem es gelingt, auch dann die kinematische Viskosität zu messen, wenn nur eine sehr geringe Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Verfügung steht. Man benötigt dabei im Höchstfalle 30 mg Flüssigkeit. Das Gerät besteht aus einem 0,05–0,5 mm weiten Kapillarrohr von 225 mm Länge und einem unten mit diesem verbundenen parallel verlaufenden weiten Rohr. In die Kapillare wird von der zu untersuchenden Flüssigkeit ein Flüssigkeitsfaden von 40 mm Länge eingebracht. Dann wird das Gerät in ein Temperierbad gehängt, damit der nun langsam absinkende Flüssigkeitsfaden die Prüftemperatur annimmt. Das obere Ende der Kapillare wird mit einer Vorrichtung verbunden, in der ein regelbarer Unterdruck erzeugt werden kann. Mit Hilfe dieses Unterdrucks wird dann der Flüssigkeitsfaden bis über eine Meßmarke *B* hochgesaugt und nach Herstellung einer Verbindung mit der Außenluft die Zeit gemessen, die der Flüssigkeitsfaden braucht, um von der Meßmarke *B* zu einer um 115 mm entfernten Meßmarke *C* abzusinken. Wie die Rechnung ergibt, ist die kinematische Viskosität dieser Zeit proportional. Die Proportionalitätskonstante wird durch Eichung bestimmt. Da nach einer gewissen Anlaufszeit in der Flüssigkeit keine Änderung der kinetischen Energie mehr auftritt, braucht keine Hagenbach-Korrektur angebracht zu werden. Auch aus der Oberflächenspannung resultiert kein zusätzlicher Fehler, da sich die Wirkungen der entgegengesetzt gekrümmten Menisken aufheben.

Mehr als bei anderen Kapillarviskosimetern kommt es beim Mikroviskosimeter auf eine sorgfältige Reinigung und Trocknung der Kapillare an. Es ist erforderlich, daß der Flüssigkeitsfaden mindestens eine Länge von 40 mm besitzt, denn, wie Versuche ergaben, ist erst von einer derartigen Fadenlänge an die Sinkgeschwindigkeit von der Fadenlänge unabhängig. Beim ersten Absinken des Fadens ist die Sinkgeschwindigkeit kleiner, da die Kapillare noch nicht benetzt ist. Daher darf dieses nicht zur Messung herangezogen werden. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erhalten, muß die Benetzung längs der Meßstrecke möglichst gleichmäßig sein. Dazu ist es notwendig, den in der Unterdruckvorrichtung erzeugten Saugdruck so einzuregulieren, daß das Hochsaugen des Flüssigkeitsfadens mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie das Absinken.

Der Wiederholstreubereich des Gerätes beträgt ± 0,9%. Vergleichsmessungen mit einem Ostwald-Fenske-Viskosimeter zeigten, daß die mit beiden Geräten erhaltenen Meßwerte sich um weniger als 1% voneinander unterscheiden.

U. Rost (Göttingen)

## 7. Kunststoffe und Kautschuk

### *a) Polyplaste*

Witnauer, L. P., H. B. Knight, W. E. Palm, R. E. Koos, W. C. Ault und D. Swern-Philadelphia, **Epoxy Esters as Plasticizers and Stabilizers for Vinyl Chloride Polymers** (Epoxyester als Plastikatoren und Stabilisatoren für polymere Vinylchloride). (Ind. Eng. Chem. **47**, 2304, 1955.) (7 1/4 S.)

Beschrieben wird die Herstellung von epoxydierten Diacetoglyzeriden aus verschiedenen Fetten, deren Jodzahl mindestens 70 betragen muß. Die Diacetoglyzeride sind hochwirksame, wenig flüchtige und nicht wandernde Plastikatoren für polymere Vinylchloride.

Aus den Diacetoglyzeriden und einem Mischpolymerisat aus 95% Vinylchlorid und 5% Vinylacetat wurden nach einem einheitlichen Rezept durch Walzen und Pressen Probestücke hergestellt, die umfassend auf ihre mechanischen Eigenschaften, ihr Verhalten bei niedrigen Temperaturen und den Einfluß von Licht und Wärme auf die mechanischen Eigenschaften geprüft wurden.

Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden auch andere Plastikatoren, vor allem Epoxyester, wie z. B. Butylepoxystearat in die Untersuchungen einbezogen.

A. Giller (Wiesbaden)

### *b) Elastomere*

Lehl, H.-Clausthal, **Über die im festen System Kautschuk/Füllstoff wirksamen Oberflächen- und Dispersionskräfte.** (Kautschuk u. Gummi **9**, WT 51, 1956.) (5 S.)

In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Theorien über den Mechanismus der Verstärkung diskutiert, unter besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit der Verstärkungswirkung eines Füllstoffes von der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk. Im Vordergrund steht dabei die Frage nach der Natur der Kräfte, welche zwischen den beiden festen Phasen wirken. – Auf den Einfluß der Dispergatoren für die Vergrößerung der Oberfläche und die Aktivierung des Füllstoffes wird hingewiesen.

Der Diskussion der verschiedenen Theorien geht eine Definition der Bindungsarten voraus, sowie eine tabellarische Übersicht über die möglichen Zustände auf den Oberflächen fester Körper.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Buckley, D. J. und S. B. Robison-Linden, N.J., **Ozone Attack on Rubber Vulcanizates** (Einwirkung von Ozon auf Kautschuk-Vulkanisate). (J. Polymer Sci. **19**, 145–158, 1956.) (14 S.)

Es wird die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Reaktion von Ozon mit Kautschuk-Vulkanisaten quantitativ untersucht und das unter Spannung erfolgende Brechen studiert. Die zu

untersuchende Probe wird in gestrecktem und relaxiertem Zustand so angebracht, daß die während der Ozon-Einwirkung sich ändernde Spannung meßbar ist. Es zeigt sich, daß beim Abbau durch Ozon die Kraft in der Probe sinkt, während die Länge zunimmt, was als Energieumwandlung aufgefaßt werden kann, d. h. die Arbeit wird zur Bildung neuer Oberfläche (in Form von Brüchen) verbraucht. Die Anzahl der entstehenden Brüche, welche sich aus der Arbeitsänderung ergibt, ist linear abhängig vom Quadrat der Zeit, und die Bruchgeschwindigkeit ist linear proportional dem Quadrat der Ozonkonzentration. Ferner ist die Geschwindigkeit von der Dehnung abhängig. – Auch ohne Belastung tritt ein Abbau durch Ozon ein, der aber nur dann meßbar ist, wenn die Permeation ozonisierter Luft in der Probe hinreichend groß ist. Als Versuchssubstanz wird Butylkautschuk verwendet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ecker, R.-Leverkusen, **Temperaturabhängigkeit statischer und dynamischer Verformungseigenschaften von Kautschuk-Vulkanisaten und anderen Hochpolymeren.** (Kautschuk u. Gummi **9**, WT 31, 1956.) (8 S.)

Im vorliegenden 2. Teil werden die statischen Verformungseigenschaften behandelt. Insbesondere wird die Technik und die Durchführung der Messung folgender Materialeigenschaften beschrieben: Druckverformung, Shore-Härte, Rückprallelastizität, Zerreißfestigkeit, Bruchdehnung und der Widerstand gegen das Weiterreißen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften wird eingehend studiert und in Diagrammen dargestellt. Untersucht werden verschiedene Perbunan-Sorten, Neopren, Naturkautschuk, PVC, Buna, Polyamide und verschiedene Gemische. Verschleiß- und Ermüdungserscheinungen, Abriebwiderstand sowie Kälte- und Hitzebeständigkeit werden diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Barton, B. C.-New Jersey, **Vulcanization Studies** (Studien über Vulkanisation). (J. Polymer Sci. **18**, 559–562, 1955.) (4 S.)

Nach der statistischen Theorie der Elastizität wird aus der Rückstellkraft die Zahl der Vernetzungsstellen im Vulkanisat berechnet. Da eine lineare Beziehung zwischen Rückstellkraft und Konzentration an sulfidischem Schwefel, welcher sich bei der Vulkanisation bildet, besteht, kann auch die Abhängigkeit des Vernetzungsgrades vom Gehalt an sulfidischem Schwefel aufgezeigt werden.

Die untersuchten Vulkanisate wurden so hergestellt, daß die größtmögliche Zahl von Querbindungen auf die vorhandene Schwefelmenge erhalten wurde. Es zeigt sich, daß die Bildung einer Querbindung (bis zu 80%) von der Bildung eines Moleküls Sulfid-Schwefel begleitet wird. Daraus wird gefolgert, daß die Vernetzung hauptsächlich aus Monosulfid-Bindungen besteht.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ayrey, G., C. G. Moore und W. F. Watson-Welwyn Garden City, Herts, Engl., **Mastication. Part III. Chemical Verification of the Mechanical Degradation of Cold Mastication** (Mastizierung. Teil III. Chemische Bestätigung des mechanischen Abbaus bei der Kalt-Mastizierung). (J. Polymer Sci. **19**, 1–15, 1956.) (14 S.)

Bei der Kalt-Mastizierung von natürlichem und synthetischem Kautschuk erfolgt ein Abbau der Makromolekeln durch mechanisches Zerbrechen der C-C-Bindungen; die entstehenden Polymer-Radikale werden durch Radikal-Akzeptoren stabilisiert. Die Reaktion zwischen Polymer-Radikal und Akzeptor wird am Beispiel des nat. Kautschuks und am GR-S eingehend studiert. Als Radikal-Akzeptoren werden 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl und 1,1'-Dinaphthyl-[$S^{35}$]disulfid verwendet, wobei die Konzentrationsbestimmung im ersten Fall spektroskopisch und im zweiten Fall radiochemisch erfolgt. Aus den Versuchen geht hervor, daß ein Zusammenhang zwischen der Menge des eingebauten Akzeptors und dem Ausmaß des Abbaus (Abnahme des Mol.-Gew.) besteht. Die für beide Versuchsreihen gefundenen quantitativen Beziehungen stimmen mit den Voraussagen überein und entsprechen dem mechanischen Abbaumechanismus.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Scheele, W. und O. Lorenz-Hannover, **Zur Frage des Grenzwertes der Dithiocarbaminat-Bildung bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide.** (Kautschuk u. Gummi **9**, WT 27, 1956.) (4 S.)

Das Problem des Dithiocarbaminat-Grenzwertes wird zusammenfassend dargestellt, um dem von H. W. Zijp geäußerten Zweifel an der Existenz eines solchen Grenzwertes entgegenzutreten. Insbesondere werden die analytischen Methoden einer kritischen Prüfung unterzogen und die bei der Extraktion vorhandenen Fehlerquellen diskutiert. Es wird gezeigt, daß der Grenzwert der Dithiocarbaminatbildung von der Temperatur und in gewissem Umfang auch von der Konzentration des vorgelegten Thiuramdisulfides unabhängig ist. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die bereits beim Einmischen des Thiuramdisulfides in den Kautschuk erfolgende Bildung von Dithiocarbaminat keinen Einfluß auf den Grenzwert (66 Mol% des vorgelegten Thiuramdisulfides) hat.

Die davon abweichende Auffassung von H. W. Zijp wird auf nicht einwandfreie Versuchsführung zurückgeführt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

## 8. Textilien und Faserstoffe

### *a) Natürliche Faserstoffe*

Hearle, J. W. S.-Manchester, **The Dielectric Properties of Fiber Assemblies** (Die dielektrischen Eigenschaften von Faserbündeln). (Text. Res. J. **26**, 108, 1956.) (4 S.)

Bereits früher (J. Chem. Phys. **22**, 1752, 1954) beschriebene Untersuchungen werden auf den Bereich $10^5$–$10^7$ Hertz ausgedehnt; bei Wolle, Baumwolle, Viskose, Nylon, Acetat, Terylene, Dacron, Ardil, Vinyon, Acrilan, Dynel und Glasfaser werden Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlust in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Battista, C. A., S. Coppick, J. A. Howsmon, F. F. Morehead und W. A. Sisson, Marcus Hook, **Level-off Degree of Polymerization. Relation to Polyphase Structure of Cellulose Fibers** („Nivellierungs"-Polymerisationsgrad. Beziehung zur Mehrphasenstruktur der Zellulosefasern). (Ind. Eng. Chem. **48**, 333, 1956.) (3 S.)

„Nivellierungs-Polymerisationsgrad" („level-off basic degree of polymerization" oder D.P.) ist die heute vorzugsweise an Stelle von „limiting

degree of polymerization" benutzte Bezeichnung für den Grenzwert des Polymerisationsgrades (des ungelösten Anteils), der sich bei nicht zu energischem hydrolytischen heterogenen Abbau der Zellulose nach einiger Zeit einstellt und der der Partikellänge der Kristallite bzw. Mizellen bzw. gemäß den Arbeiten des Verf. der Länge der elektronenmikroskopisch sichtbaren Teilchen entspricht. Andererseits hängt gemäß den experimentellen Ergebnissen der Verfasser das Ausmaß der lateralen Ordnung der Makromoleküle, d. h. Größe und Form der kristallinen Anteile sowie der Betrag des bei der Hydrolyse unlöslich gebliebenen Anteils vom „Nivellierungspolymerisationsgrad" ab. Bei Zelluloseacetat tritt bei der acetonlöslichen Stufe des Essigsäuregehalts ein Minimum sowohl beim „Nivellierungspolymerisationsgrad" wie auch beim Betrag des hydrolysierbeständigen Rückstands auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Howard, J. H.-Cranston, R. I., **The Effect of Chlorine and Subsequent Treatment with Sodium Bisulfite upon the Physical Properties of Cotton Fabrics Treated with Various Resins** (Die Wirkung einer Behandlung mit Chlor und anschließend mit Natriumbisulfit auf die physikalischen Eigenschaften von Baumwollgeweben, die mit verschiedenen Harzen imprägniert worden sind). (Text. Res. J. **26**, 124, 1956.) (4½ S.)

Alle mit Chlor behandelten Gewebe riechen unabhängig vom Chlorgehalt nach Chlor. Das nach der Fixierung vom Gewebe noch zurückgehaltene Chlor kann mittels Bisulfit beseitigt werden, wobei allerdings die Erholung von Verformungen in Kette und Schuß leidet; dabei verhält sich von den drei untersuchten Harzen: Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd und Imidazolidon-Formaldehyd das letzte am günstisten. Während die Chlor- und Bisulfit-Behandlung im Fall des erst- und des letztgenannten Harzes die Zugfestigkeit in der Schußrichtung vermindert, bewirkt Melamin-Formaldehyd-Harz das Gegenteil.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Steele, R. und L. E. Giddings jr.-Philadelphia, **The Mechanical Properties of Cellulose Fabrics Treated with Monomethylol and Dimethylol Ureas** (Die mechanischen Eigenschaften von Zellulosegeweben, die mit Monomethylol- und Dimethylolharnstoff behandelt worden sind). (Text. Res. J. **26**, 116, 1956.) (8 S.)

Vgl. zunächst die bereits in der Kolloid-Z. referierte mehr den chemischen Sachverhalt behandelnde Veröffentlichung der gleichen Autoren in Ind. Eng. Chem. **48**, 110 (1956). Der eine Vernetzung bewirkende Dimethylolharnstoff beeinflußt bei Baumwolle das textilmechanische Verhalten stärker als Monomethylolharnstoff; allerdings sind bei Fasern aus Hydratzellulose diese Unterschiede wenig ausgeprägt. Die plastische Verformbarkeit wird verringert und die Knittererholung verbessert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Steele, R. und L. E. Giddings, jr., **Reaction of Cellulose with Dimethylol and Monomethylol Ureas** (Reaktion von Zellulose mit Dimethylol- und Monomethylolharnstoff). (Ind. Eng. Chem. **48**, 110, 1956.) (5 S.)

In der Trocknungsstufe erfolgt Harzbildung, beim anschließenden Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Reaktion mit der Zellulose. Im Fall des sich gegenüber Zellulose monofunktionell verhaltenden Monomethylolharnstoffs scheint ein aus drei oder vier Grundmolekülen bestehendes Molekül des gebildeten Harzes an eines der Enden der Zellulosekette geknüpft zu werden, während bei Dimethylolharnstoff eine Vernetzung der Zellulose erreicht wird. Mittels Dimethylolharnstoff wird bei Fasern aus regenerierter Zellulose eine etwas bessere, bei Baumwolle eine erheblich bessere Knitterbeständigkeit erzielt als mittels Monomethylolharnstoff (wobei die Akzessibilität der Zellulose eine Rolle zu spielen scheint).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Foster, S. H.-Springfield, Mass., **Variables of Cure in the Resin Finishing of Cotton** (Variable bei der Behandlung von Baumwolle beim Ausrüsten mit Harzen). (Text. Res. J. **26**, 149, 1956.) (6½ S.)

Die Arbeit befaßt sich mit den Unterschieden zwischen einer Behandlung mit einem zyklischen Äthylen-Harnstoff-Harz und mit methyliertem Trimethylolmelamin. Die optimalen Arbeitsbedingungen sind bei beiden Verfahren vollkommen verschieden. Die Behandlungstemperatur hat den stärksten Einfluß, Behandlungsdauer und Katalysatorkonzentration dagegen nur einen geringen; man kann also Temperaturfehler nicht durch Änderungen der Dauer oder der Katalysatorkonzentration ausgleichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gottlieb, I. M.-Princeton, **A Theory of Flame-Retardant Finishes** (Eine Theorie der Flammsicher-Ausrüstung). (Text. Res. J. **26**, 156, 1956.) (11½ S.)

Nach Besprechung der Anforderungen, die Schuyten, Weaver und Reid, Advances in Chem. Ser. No. 9, 7–20 (New York 1954) an ein Flammschutzmittel stellen, formuliert Verfasser die von ihm als kennzeichnend angesehenen Bedingungen: Damit das Flammschutzmittel waschbeständig ist und fest auf den Textilien haftet, soll es wasserunlöslich und polymerisationsfähig sein; um die Zellulose katalytisch in Kohlenstoff überführen zu können, soll es Phosphorsäure enthalten, ferner soll es Halogen oder ähnlich wirkende Gruppen enthalten, die die Entflammbarkeit der durch Zersetzung gebildeten Gase herabsetzen. Es wird eine Verbesserung des in den ASTM-Methoden beschriebenen Vertikal-Bunsen-Tests angegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

### *c) Textilveredlung*

Weltzien, W. und G. Hauschild-Krefeld, **Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung.** (Forschungsber. d. Wirtsch.- u. Verkehrsmin. Nordrh.-Westf. Nr. 161.) (120 S.)

Es wird eine speziell auf reine Silikone und silikonimprägnierte Gewebe zugeschnittene Siliziumanalyse angegeben, die sich des Wurzschmittschen Zündsatzes (Mikro **36/37**, 769, 1951) bedient, wobei besondere Maßnahmen zur Vermeidung von Explosionen, die in diesen speziellen Fällen auftreten können, angegeben werden. Die Kondensation reiner Silikose wird durch Sauerstoff beschleunigt bzw. kann bei Benutzung reinen Sauerstoffs oder oxydierender Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Die Bindung zwischen Faser und Silikon wird als rein mechanisch angesehen. Als für die Silikonimprägnierung bestgeeignet werden die Acetat- und Poly-

amidfaser (es wurde Perlon untersucht) gefunden, bei denen auch die Trocknungsgeschwindigkeit verbessert wird, während bei Baumwolle paraffinische Produkte gleiche oder sogar bessere Wirkungen erzielen lassen. Auch die Waschbeständigkeit ist bei Perlon und Acetatfaser günstiger als bei Baumwolle. Lösungsmittel- und Emulsionsimprägnierung sind bezüglich Waschbeständigkeit gleichwertig.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Brown, H. M., J. S. Langston und E. A. Murray-Clemson, **Effect of Colloidal Silica Treatments on Sizing and Finishing Characteristics of Cotton Yarns** (Einfluß einer Behandlung mit kolloider Kieselsäure auf das Verhalten von Baumwollgarnen bei der Schlichte und Fertigstellung). (Text. Res. J. **26**, 40, 1956.) (3½ S.)

Mit kolloider Kieselsäure (0,12%) behandelte Baumwolle benahm sich beim Mercerisieren, Bleichen und Färben normal, ebenso hinsichtlich der Reißfestigkeit (welche u. U. sogar etwas verbessert wird); Unterschiede treten beim Schlichten und bei der Scheuerung auf; glatte Garne werden scheuerbeständiger.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

## 14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Widtmann, J.-Wien, **Läuterung des Glases durch Einführung von zusätzlichen Gasen in die Schmelze.** (Glastechn. Ber. **29**, 37, 1956.) (5½ S.)

Ausgehend von den bekannten Theorien der Glasläuterung, versucht Verf. die läuternden Gasblasen nicht durch Zusatz eines Läuterungsmittels zu erzeugen, sondern Gase mit Hilfe von Düsen in die Schmelze einzuleiten, wobei der Vorteil der freien Wahl des Gases, des Zeitpunktes und der Zeitdauer seiner Einwirkung besteht. An Versuchsschmelzen und Modelluntersuchungen mit Glycerin werden die Gesetze der Läuterung beider Methoden gegenübergestellt. Glycerin von 0° entspricht mit einer Zähigkeit von etwa 100 Poisen etwa der des Glasflusses bei Läuterungstemperatur. Wenn dem Gasdruck Druckimpulse mit einer Frequenz von 50–100 pro Sekunde überlagert werden, entstehen zahlreiche kleine Blasen, deren Folge genau den Druckimpulsen entspricht und deren Größe durch den Gasdruck geregelt werden kann. Die für die technische Durchführung des Verfahrens entwickelten Einrichtungen werden beschrieben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brandenburger, E., P. Esenwein, H. Preis und B. Geiger-Zürich, **Über den Einfluß der Lagerung auf die Eigenschaften von Portlandzement.** (Schweiz. Arch. **22**, 33, 1956.) (6 S.)

Es werden die Lagerungseffekte von 3 Portlandzementen hinsichtlich Hydratations- und Abbindewärme, thermische Gewichtsverlustkurven, Abbindeverhalten, Raumbeständigkeit. Spezif. Gewicht und Festigkeitsverhalten bei verschieden langer Lagerung an Luft von 18° und 70% relativer Feuchtigkeit bestimmt und den gleichen Eigenschaften von mühlenfrischem und unter Luftabschluß gelagerten Proben gegenübergestellt. Während sich im letzteren Falle die Hydratationswärme und die Gewichtsverlustkurven nicht ändern, erleiden die Zemente bei der Lagerung an der Luft merkliche Eigenschaftsänderungen, die auf eine Hydratisierung bzw. Hydrolyse bestimmter Zementbestandteile zurückzuführen sind. Für die Lagerungsreaktionen sind nicht allein der Mineralbestand der Zemente, sondern auch Dispersität, Korngröße und Kristallzustand von Bedeutung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

## 18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Vaughn, J. C. und R. F. Falkenthal-Chicago, **Detergents in Water Supplies** (Reinigungsmittel in Wasservorräten). (Ind. Eng. Chem. **48**, 241, 1956.) (5 S.)

Um bei Wasser, welches mehrfach wiederverwendet wird, die Anreicherung von oberflächenaktiven Reinigungsmitteln zu verhüten, werden Versuche angestellt, diese Mittel durch geeignete Zusätze zu entfernen. Am besten bewährte sich das abgesetzte Sediment aus den Absetzbecken einer Wasseraufbereitungsanlage.

H. Lange (Düsseldorf)

Sawyer, C. N., R. H. Bogan und J. R. Simpson-Cambridge, Mass., **Biochemical Behavior of Synthetic Detergents** (Biochemisches Verhalten synthetischer Reinigungsmittel). (Ind. Eng. Chem. **48**, 236, 1956.) (5 S.)

Der biologische Abbau von anionaktiven und nichtionogenen Reinigungsmitteln in Abwässern unter der Einwirkung von Sauerstoff wurde nach verschiedenen Methoden gemessen. Grundsätzlich erfolgt bei allen untersuchten Produkten ein Abbau, dessen Geschwindigkeit jedoch selbst innerhalb einer und derselben Klasse von Reinigungsmitteln sehr unterschiedlich sein kann. Von den untersuchten Mitteln werden Alkylsulfate am leichtesten abgebaut, während sich Alkylarylsulfonate als resistenter erweisen. Die Unterschiede können teilweise auf Grund der chemischen Konstitution erklärt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

## Ergänzung zur Diskussion

zu den Arbeiten C. Bezemer und N. Schwarz "A New Equation for the Size Distribution of Emulsion Particles"

Kolloid-Z. **146**, Seite 151 (1956)

Schlußwort: C. Bezemer (Amsterdam):

The authors agree with Prof. Manegold that it is better to speak of a new size distribution equation than of a "law", as in its derivation some hypotheses had to be introduced. The simple physical meaning of its parameters is considered to be one of the advantages of the equation.

In reply to Dr. v. Eichborn's question it may be remarked that emulsions can indeed be formed when the solubilities of two liquids, which are partially muscible, are exceeded.

Size distributions of emulsion particles with two maxima have frequently been found in our work and in general result from changes in the conditions of emulsion preparation (e.g. mixing conditions, stabilizing conditions). This type of distributions can be analyzed by means of the given equation, by assuming the emulsion to be composed of a mixture of two (single-maximum) emulsions.

As pointed out by Prof. Lissner, the Rosin-Rammler equation was developed for solid disintegration products. This fact, however, does not necessarily restrict its applicability to this type of dispersions.

# Autoren-Register

## zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 146 und 147 (1956)

**O.** = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referat, **Berichtig.** = Berichtigung, **Nachr.** = Nachruf.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**146** oder **147**) an, die zweite die Seitenzahl

Abbot, A. D. u. H. V. Tartar, Dodecylsulfonsäure, Mizell-Radien. **R. 147,** 101
Achon, M. A. u. a. s. W. Kern
Acs, G. u. a. s. F. B. Straub
Adair, G.S., Collodiummembrane, neue Art. **R. 147,** 176
Albert, C. C. Papierindustrie, Forderung der modernen —, Ton-Rohmaterialien. **R. 147,** 123
Albrecht, J., Kanzerogene Stoffe, Filterung. **T. 147,** 86
Alexander, P. s. A. Charlesby
Alexander, P. s. M. Fox
Allfrey, V. G. u. A. E. Mirsky, Protein-Synthese. **R. 147,** 103
Alvsaker, J. u. H. A. Turner, Zellulosematerialien, Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd. **R. 147,** 117
Ambrose, E. J. s. B. Silvén
Amerongen, G. J. van, Kautschuk, oxydat. und nichtoxydat. therm. Abbau. **R. 147,** 116
Anderer, A. u. a. s. G. Schramm
Andersen, G. s. H. Thiele
Anderson, N. G., Zell-Komponente, isoliert, Differential-Zentrifugierung. **R. 147,** 111
Angerer, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955, **Dk. 146,** 35
Antoniades, R. N. s. H. C. Isliker
Antweiler, H., Ruß-, Quarz- u. Kieselsäureaerosol, Einwirkg. **T. 147,** 160
ASTM Standards on Textile Materials XVIII. **B. 147,** 165
Atherton, E., D. A. Downey u. R. R. Peter, Nylon, Untersuchungen über den Färbevorgang, Säurefarbstoffe. **R. 147,** 119
Audubert, R., Des précipités colloidaux aux macromolécules. **B. 147,** 92
—, Les Ions en Solution. I. u. II. **B. 147,** 164
Ault, W. C. u. a. s. L. P. Witnauer
d'Auzac, J. s. M. Liponski
Avi-Dor, Y. u. a. s. J. Meyer
Ayrey, G., C. G. Moore u. W. F. Watson, Mastizierung. **R. 147,** 178

Bablick, H., F. Götzel u. E. Nell, Feuerverzinken. **R. 147,** 125
Bäder, E. u. a. s. H. Bredereck
Bailey, K. u. F. R. Bettelheim, Fibrinogen, Gerinnen. **R. 147,** 103
Bailey, L. G. u. a. s. E. Hutchinson
Baker, R. J., Mikroskopie, Bezeichnungsweise. **R. 147,** 110
Baker, M. C., H. Campbell, S. J. Epstein u. a., Antigen-Antikörper-Komplexe, phys.-chem. Untersuchung. **R. 147,** 167
Baker, M. McD., G. I. Jenkins u. E. K. Rideal, Adsorption von Wasserstoff an Nickel. **R. 147,** 170
—, u. E. K. Rideal, Adsorption von Kohlenoxyd an Nickel. **R. 147,** 170
Ballou, E. V., Elektroosmotisches Fließen in Kaolinit. **R. 147,** 98
Barriault, R. u. L. W. Grauholz, Polyhexamethylenadipamid, Bildung von sphärolitischer Struktur. **R. 147,** 119
Barrollier, J. s. H. Gibian
Bartholomé, E., H. Gerrens, R. Herbeck u. H. M. Weitz, Emulsionspolymerisation v. Styrol, Kinetik. **T. 147,** 162
Bartkowicz, S. s. W. Markiewicz
Barton, B. C., Vulkanisation, Studien. **R. 147,** 178
Barts, E. u. A. Berger, Oberflächenprüftechnik. **R. 147,** 169
Bartunek, R., Natronlaugen, wechselnder Gehalt der — an NaOH-Hydraten, Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen. **O. 146,** 35
Bartunek, R., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955, **Dk. 146,** 44, 73
Bateman, J. B. u. A. Zellner, Elektrophoretische Eigenschaften der roten Blutkörperchen. **R. 147,** 168
Battista, C. A., S. Coppick, J. A. Howsmon u. a. Nivellierungs-Polymerisationsgrad. **R. 147,** 178
Bayzer, H. u. a. s. H. G. Klingenberg
Beers, jr., R. F. u. W. Sizer, Katalase-Wasserstoffperoxyd-System. **R. 147,** 168
Behlen, W., Pflanzenschutz, Verneblung. **T. 147,** 159
Bensasson, R. u. A. Prevot, Polymerisation, radiochem. **R. 147,** 110
Benzing, R. J. u. J. E. Myers, Blasenbildung aus runden Öffnungen. **R. 147,** 128
Berg, G. u. a. s. F. Scheiffarth
Berger, A. s. E. Barts
— u. a. s. E. Katchalski
Berghaus, Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung am 20. Okt. 1955, **Dk. 147,** 5
Bergin, M. J. u. K. H. Böttler, Teilchengrößenverteilung v. Phosphoren. **R. 147,** 172
Bergmann, E. D. u. M. Ish-Shalom, Fettsäuren, Synthese. **R. 147,** 95
Bergmann, W. u. H. J. Fiedler, Kaolin- und Bentonitaufschlämmungen, Einfluß synthet. heteropolarer linearer Kolloide. **R. 147,** 120
Bergmann, W. s. H. J. Fiedler
Bergstedt, A., Radioaktive Aerosole, Entwicklung elektrostatischer Präzipitoren. **T. 147,** 87
Bettelheim, F. R. s. K. Bailey
Bezemer, C. u. N. Schwarz, Emulsions-Teilchen, Gleichung für die Größenverteilung. **O. 146,** 145
—, s. N. Schwarz
— u. N. Schwarz, Ergänzung der Diskussion. **Berichtig. 147,** 180
Bhattacharya, A. K., R. Kumar u. A. K. Bhattacharya, Koagulationszeit und Elektrolytkonzentration, Gleichung zwischen —. **R. 147,** 172
Bielstein, G. u. W. Scheele, Naturkautschuk, Reaktionsmechanismus der Vulkanisation, durch Thiuramdisulfide. **W. K. 147,** 152
Bier, G., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955, **Dk. 146,** 133
Binkley, F. u. M. Boyd, Thioaminosäuren, katalyt. Spaltung. **R. 147,** 94
Bischowsky-Slomnitzki, L. u. a. s. E. Katchalski
Blamey, J. D. u. H. J. Yadley, Entsalzung, elektrolytische. **R. 147,** 114

Bogan, R. H. u. a. s. C. N. Sawyer
Bohren, H. U. s. H. Nitschmann
Bonhoeffer, K. F. s. G. Richter
Borbiro, M. s. A. G. Szent-Györgyi
Borries, B. v., Elektronenmikroskop. **R. 147,** 112
Böttler, K. H. s. M. J. Bergin
Bourgoin, D. u. M. Joly, Gelatinierung, Mechanismus. **O. 146,** 121
Boyd, M. s. F. Binkley
Brachmann, E. G., Künstliche Nebel in der Human- u. Veterinärmedizin. **T. 147,** 159, 160
Brandau, H. U. s. S. Peter
Brandenburg, H., Laboratoriumsarbeit, Einführung. **B. 147,** 165
Brandenburger, E., P. Esenwein, H. Preis u. a., Portlandzement, Eigenschaften. **R. 147,** 180
Brattsten, I., Zonen-Elektrophorese. **R. 147,** 113
Braude, E. A. u. F. C. Nachod, Organische Strukturen, Bestimmung. **B. 147,** 88
Bredereck, H., E. Bäder, G. Brod u. a., Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren. **R. 147,** 167
Breidenfeld, J., Sinterwerkstoffe. **R. 147,** 125
Breitenbach, J. W., Kettenüberträger, Wirkungsmechanismus. **T. 147,** 162
Brenner, R. u. A. Vidmajer, Mahlpulver, Rosin-Rammlersche Verteilung der Korngrößen. **R. 147,** 125
Breuer, H., Schwebestaub, meßtechn. Erfassg. **T. 147,** 157
Brod, G. u. a. s. H. Bredereck
Broda, A. s. E. Turska
Brown, A., Fasereigenschaften, Einfriertemperatur. **R. 147,** 119
Brown, H. M., J. S. Langston u. E. A. Murray, Kolloide Kieselsäure. **R. 147,** 180
Brüche, E. u. H. Poppa, Metalloberfläche, Elektronenmikroskop und die geglänzte —. **R. 147,** 124
Brückner, R. s. A. Dietzel
Buckingham, M. J. s. D. G. Sharp
Buckley, D. J. u. S. B. Robison, Kautschuk-Vulkanisate. **R. 147,** 177
Büker-Kohlhörster, I., Natürlich.-Radioakt.-Aerosol, Untersuchungen. **T. 147,** 87
Burton, K., Deoxyribonukleinsäure, kolorimetrische Bestimmung. **R. 147,** 112
Buzágh, A., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955, **Dk. 146, 73,** 139
—, Peptisierbarkeit der Gele, Einfluß des Gefrierens. **O. 146,** 133
Buzzell, J. G. s. Ch. Tanford

Campbell, H. u. a. s. M. C. Baker
Campbell, D. H., P. Sturgeon u. J. R. Vinograd, Rh-Antikörper, Trennung von kompletten und inkompletten —. **R. 147,** 96
Cann, J. R. u. E. W. Clark, Virus-Neutralisation durch spezifisches Antiserum. **R. 147,** 97
Carpenter, D. K. s. W. R. Krigbaum
Caspary, E. A., Fibrinogen, immunologische Eigenschaften. **R. 147,** 95
Chakravarty, D. N. s. S. S. Mitra
Chargaff, E. s. R. Lipshitz
Chapiro, A., M. Magat, A. Prévot-Bernas u. a., Polymerisation, radiochemisch. **R. 147,** 107
Charlesby, A. u. P. Alexander, Polymere, Vernetzung. **R. 147,** 108
Chepeswick, C. s. D. A. I. Goring
Chevremont, M. u. a. s. H. Firket
Chevremont-Conbaire, S. u. a. s. H. Firket
Chipalkatti, H. R., V. B. Chipalkatti u. C. H. Giles, Wolle und Nylon, Adsorption einiger dampfförmiger organischer Stoffe. **R. 147,** 118
Chipalkatti, V. B. u. a. s. H. R. Chipalkatti
Chrzczonowicz, S. u. J. Moniewski, Caprolactam, Polymerisation. **R. 147,** 114
—, Z. Lasocki u. a., Methylsilikonöle. **R. 147,** 127
Clark, E. W. s. J. R. Cann
Cleudenning, K. A. s. B. Ke
Cohn, W. E. u. R. Markham, Hefe-Ribonukleinsäure, Nukleotid-Folgen. **R. 147,** 104
Cole, R. D. u. a. s. J. I. Harris
Coppick, S. u. a. s. C. A. Battista
Corey, H. s. A. Saifer
Cornet, I. u. W. E. Nero, Kraftstoffe, emulgierte. **R. 147,** 127
Cowan, P. M., St. McGavin u. A. C. T. North, Kollagen, Polypeptidketten-Konfiguration. **R. 147,** 104
Cox, R. T., Statistical Mechanics of Irreversible Change. **B. 147,** 165
Culver, R. V. u. N. S. Heath, Saran-Aktivkohlen. **R. 147,** 170
—, s. N. S. Heath
Cunningham, L. W., R. L. Fischer u. C. S. Vestling, Insulin, Bindung von Zink und Kobalt. **R. 147,** 103
Cutting, C. L. u. D. C. Jones, Adsorption unlösl. Dämpfe. **R. 147,** 171
Cypryk, J. s. E. Turska

Dachselt, E., Tonerdehydrat, Löslichkeit in verdünnter Natronlauge. **R. 147,** 122
Dale, W. M. u. C. Russell, Katalase, Bestrahlung. **R. 147,** 104
Dandliker, N. B. s. J. Kraut
Daul, G. C. u. a. s. R. M. Reinhardt
Davies, B. M. A. u. A. H. Gordon, Parathyroid Hormone, Ultrafiltration. **R. 147,** 97
Deeg, E., Hartporzellan, elastisch-plastisches Verhalten. **R. 147,** 124
—, Ton/Wasser, charakteristische Eigenschaften. **R.147,** 121
Dervichian, D. G., Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waalssche Kräfte. **O. 146,** 96
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 107
—, Schäume. **R. 147,** 101
Deuel, H. s. E. Stutz
Deutsch, H. F. u. a. s. J. M. Goncales
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Angewandte Forschung in der Bundesrepublik Deutschland, I. Teil. **B. 147,** 165
Devanathan, M. A. V., Elektrische Doppelschicht, Theorie. **R. 147,** 99
Dialer, K., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 56, 64
—, R. u. R. Kerber, Polyäthensulfonsäuren. **R. 147,** 109
Dietzel, A. u. R. Brückner, Absolutviskosimeter für hohe Temperaturen. **R. 147,** 122
— u. O. W. Flörke, Glas, Gleichgewichtszustände in flüssigem —. **R. 147,** 121
— u. H. Wickert, Glasigkeit im System $Na_2O$—$SiO_2$. **R. 147,** 123
Dirnagl, K., Medizinische Nebel u. Vernebler, meßtechn. Probleme. **T. 147,** 157
Diskus, A., Euglene, Färbestudien. **R. 147,** 96
Dobry, A., Elektroviskosität. **R. 147,** 99
—, Aktivität der Gegenionen in kolloiden Lösungen. **O. 146,** 59
—, Stokessches Gesetz, Gültigkeit in Suspensionen sphärischer Partikel. **R. 147,** 99
Dobry-Duclaux, A., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 51, 76
Doty, P. u. J. T. Yang, Polypeptide. **R. 147,** 175

Downey, D. A. u. a. s. E. Atherton
Dray, S. u. K. Sollner, Permselektive Membranen, bionische Potentiale. **R. 147,** 98
Dreyer, H. u. a. s. W. Langenbeck
Dreyer, W. J. u. H. Neurath, Chymotrypsinogen, Aktivierung. **R. 147,** 96
Duch, E. u. L. Küchler, Molgewichtsbestimmung bei höheren Temperaturen. **T. 147,** 161
Dulin, C. I. s. K. J. Mysels
Duysens, L. N. M., Absorptionsspektrum. **R. 147,** 167

Eastoe, J. E., Ionenaustausch-Chromatographie, zur Bestimmung von Aminosäuren. **R. 147,** 111
—, Kollagen und -Gelatine, Säugetier- —, Aminosäuren-Zusammensetzung. **R. 147,** 106
Ecker, R., Kautschuk-Vulkanisate, Temperaturabhängigkeit statischer und dynamischer Verformungseigenschaften. **R. 147,** 115
—, Kautschuk-Vulkanisate, Temperaturabhängigkeit. **R. 147,** 178
Eger, Ch., Papierchromatographie, Messung der Absorptions-Spektren. **R. 147,** 111
von Eichborn, J.-L., Aerosole und Aerosolpartikel, Strömungsprobleme. **O. 146,** 157; **O. 147,** 65
—, Aerosolstrukturuntersuchungsmethoden. **T. 147,** 85
—, Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 5, 28, 64, 76
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 13, 43, 95, 107, 151
—, Schwebstofftechnische Arbeitstagung. **T. 147,** 84
—, J.-L., Aerosol-Kongreß v. 5.—7. Okt. 1955. **T. 147,** 156
Ellison, A. H. u. W. A. Zisman, Ammoniumverbindungen, polyfluoriert., quarternär., molekularer Platzbedarf in Filmen. **R. 147,** 98
Ellslager, W. M. u. a. s. S. H. Maron
Elze, J., Galvanotechnik, Materialprüfung. **R. 147,** 124
Endter, F., Vulkanisate, Identifizierung von Füllstoffen. **R. 147,** 115
v. Engelhardt, W., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 6, 28, 64
—, u. H. Lübben, Viskositätsmessungen, absolute. **O. 147,** 1
Epstein, S. J. u. a. s. M. C. Baker
Erbring, H., Bericht über 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **O. 146,** 1
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 133, 139.
Erlenmeyer, H. u. a. s. G. Wolff.
Erdmann, K., Euglobulin, Aufhebung der koagulierten Wirkungen von ultraviolettem Licht und von Röntgenstrahlen. **R. 147,** 96
Esche, R., Ultraschall-Raum-Aerosole. **T. 147,** 156
Esenwein, P. u. a. s. E. Brandenburger
Eyring, R. u. a. s. R. L. Pearson

Falkenthal, R. F. s. J. C. Vaughn
Fallab, S. u. a. s. G. Wolff
Feifel, E. u. R. Prochazka, Staubgehalts-Meßgerät, elektrostatisch. **R. 147,** 172
Feitknecht, W., Korrosionsforschung, Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung. **R. 147,** 126
Ferry, J. D. s. D. C. Udy
Fiedler, H. J. u. W. Bergmann, Bodenstrukturverbesserungsmittel. **R. 147,** 120
— s. W. Bergmann
Firket, H., S. Chevremont-Conbaire u. M. Chevremont, Deoxyribonukleinsäure, Einwirkung von Ribonuklease. **R. 147,** 104
Fischer, H., Korrosion. **R. 147,** 125
—, R. L. u. a. s. L. W. Cunningham
Fischer, W. v. u. a. s. S. H. Maron
Fixman, M., Lichtstreuung, molekulare Theorie. **R. 147,** 93
Flaig, W., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 77
Flemming, K., Röntgenhämolyse, Schutz. **R. 147,** 95
Flewett, T. H. und P. Tymus, Elektronenmikroskopie, Verwendung von Goldsolen. **R. 147,** 110
Flörke, O. W., Tridymit und Cristobalit, Strukturanomalien. **R. 147,** 122
— s. A. Dietzel
Flory, P. J. s. R. R. Garret
Fong, W. u. H. P. Lundgren, Abwässer, aus der Wollreinigung. **R. 147,** 117
Fox, M. u. P. Alexander, Methacrylsäurelösungen, Polymerisation durch Röntgenstrahlen. **R. 147,** 109
Fraenkel-Conrat, H., Tabakmosaikvirus, Reaktion mit Jod. **R. 147,** 103
Frank, H. S., Thermodynamik einer Flüssigkeit im elektrostatischen Feld. **R. 147,** 93
Frankenburg, W. G., V. I. Komarewsky u. E. K. Rideal, Katalyse, Fortschritte. **B. 147,** 164
Franklin, R. E., Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen. **R. 147,** 168
Fredericq. E., Serumalbumin, Assoziationsenergie, organische Anionen. **R. 147,** 105
Freund, M. u. A. Vámos, Mikroviskosimeter. **R. 147,** 177
Friedlander, G., Nuclear and Radiochemistry. **B. 147,** 92
Fromherz, H., Physikal.-chem. Rechnen in Wissenschaft u. Technik. **B. 147,** 166
Fok, S. M. s. S. H. Maron
Foster, S. H., Baumwolle, Behandlung. **R. 147,** 179
Fuchs, O., Molgewichtsverteilung durch Lösungsfraktionierung. **T. 147,** 161
Fuerstenau, D. W. s. A. M. Gaudin
Fünfer, E., Zählrohre und Szintillationszähler. **B. 147,** 92
Funk, A. G. u. a. s. R. L. Pearson
Furuichi, J. s. S. Sugai

Gaden jr. u. a. s. A. E. Humphrey
Gadkary, S. D. u. S. B. Kapur, Polymerisation, Kettenübertragung. **R. 147,** 110
Ganguli, N. C., Kreispapierchromatographie. **R. 147,** 112
Garden, L. A., G. L. Kington u. W. Laing, Sorptionswärmen von Argon. **R. 147,** 170
Garret, R. R. u. P. J. Flory, Kollagen, reversibl. Phasenübergang erster Ordnung. **R. 147,** 106
Gaudin, A. M. u. D. W. Fuerstenau, Quarzflotation, mit kationischen Kollektoren. **R. 147,** 128
Gautschi, R. u. B. Marincek, Gußeisen, Oberflächenspannung des mit Cer behandelten —. **R. 147,** 125
Geiger, B. u. a. s. E. Brandenburger
Geiger, W. u. a. s. F. E. Lehmann
Gent, A. N., Kautschuk, Kristallisation. **R. 147,** 116
Gerneck, R., Kaltnebelverfahren, Grundlagen. **T. 147,** 159, 160
Gerrens, H. u. a. s. E. Bartholomé
Ghosh, B. N., Zeta-Potential, Pyrex-Glaspulverpartikel. **R. 147,** 98
— u. K. C. Ray, Zeta-Potential von Arsensulfid, elektrophoretische Messung. **R. 147,** 98
Gibian, H. u. J. Barrollier, Mucopolysaccharidsäuren, Anfärbung auf Papier. **R. 147,** 113
Giddings, L. E. s. R. Steele
Gierer, A. u. G. Schramm, Nukleinsäure, Infektiosität der — aus Tabakmosaikvirus. **R. 147,** 168
Giesekus, H., Strukturviskose Flüssigkeit, Reibungsgesetz. **O. 147,** 29

Giles, C. H. u. a. s. H. R. Chipalkatti
Giri, K. V., Serumproteine, Elektrophoresezone der —, Agargel. **R. 147,** 96
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nr. 28 Calcium. **B. 147,** 92
Goetz, A., Konzentrometer-Prinzip. **T. 147,** 85
—, Physikalische Chemie des „smog". **T. 147,** 85
—, Konzentrometerprinzip. **T. 147,** 157, 158
—, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 95
Goncales, J. M., R. Molinari u. a., Chromatographische und immunochemische Untersuchungen an Lysozym. **R. 147,** 173
Gordon, A. H. s. B. M. A. Davies
Goring, D. A. I. u. C. Chepeswick, Polyelektrolyte, Sedimentation. **R. 147,** 103
Gottlieb, I. M., Flammsicher-Ausrüstung. **R. 147,** 179
Götz, H. u. a. s. F. Scheiffarth
—, K., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 13, 50
Götzel, F. u. a. s. H. Bablick
Goulden, J. D. S., Protein-Zucker-Wechselwirkung, Ultrarot-Absorptionsspektren. **R. 147,** 104
Grabowski, T. S. u. a. s. C. W. Sweitzer
Grauholz, L. W. s. R. Barriault
Greene-Kelley, R., Absorption von Lithium. **R. 147,** 170
Gregor, J. P. u. a. s. A. Stein
Grießbach, R. u. A. Richter, Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe. **O. 146,** 107
Grubhofer, N., Papierchromatogramme, Aufzeichnung der Extinktionskurven. **R. 147,** 111
Günther, K. s. L. Seifert
Gustavson, K. H., The Chemistry and Reactivity of Collagen. **B. 147,** 166

Haase, R., Diffusion u. Sedimentation in binären Nichtelektrolytlösgen. **O. 147,** 141
Haase, Th. u. K. Petermann, Keramische Massen, Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Struktur. **R. 147,** 122
Hack, M. H., Serum-Lipoproteine des Menschen. **R. 147,** 168
Haessner, F. u. K. Lücke, Reinaluminium, Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation. **R. 147,** 126
Hagin, J., Bodenaggregate, Nitratbildungsgeschwindigkeit natürlich und mit Bodenverbesserungsmittel. **R. 147,** 120
Haliburton, Wm. s. A. C. Rayner
Halsey, Y. D. u. H. Neurath, Hefe-Triosephosphatase-Dehydrogenase. **R. 147,** 95
Hamann, K., Ionenkettenpolymerisationen. **T. 147,** 162
Hamel-Szabó, Mechanik der Kontinua. **B. 147,** 166
Hämmerling, J. u. H. Stich, Nukleolus, Einbau u. Ausbau v. $^{32}P$. **R. 147,** 168
Harkort, D. u. R. Herrmann, Gießmassen, feinkeramische. **R. 147,** 123
Harrington, W. F., Ovalbumin, Denaturierung. **R. 147,** 105
Harris, J. I., R. D. Cole u. N. G. Pon, Dipeptide, Kinetik der Säure-Hydrolyse. **R. 147,** 94
Hart, R. G., Tabak-Mosaik-Virus, Reaktivierung. **R. 147,** 105
Hartung, H. A. u. O. K. Rice, Emulgierung, spontane. **R. 147,** 99
Haul, R. A. W. u. F. A. Raal, Thermische Zersetzung v. Dolomit. **R. 147,** 170
Hauschild, G. s. W. Weltzien
Hauser, E. A., Kolloidwissenschaft. **R. 147,** 93
Hearle, J. W. S., Faserbündel, dielektrische Eigenschaften. **R. 147,** 178
Heath, N. S. u. R. V. Culver, Saran-Aktivkohlen. **R. 147,** 171
—, s. R. V. Culver
Heermann-Agster, Färberei- und textilchem. Untersuchungen. **B. 147,** 166
Heide, K., Lichtzerstreuung bei Gamma-Globulinen. **O. 146,** 52
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 58
Heikens, D. u. a. s. P. F. van Velden
Helfferich, F., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 175
Hellwege, K. H., R. Kaiser u. K. Kuphal, Polyäthylen, Kristallinität u. mech. Dämpfung. **W. K. 147,** 155
Henderson, K. s. L. M. Kozloff
Hengstenberg, J., Polydispersität, Trübungstitrations-Methoden. **T. 147,** 161
Henrici, G. u. a. s. G. V. Schulz
Hepler, L. G., Gasadsorption an heterogenen Oberflächen. **R. 147,** 170
Herbeck, R. u. a. s. E. Bartholomé
Herbst, W., Radioaktive Aerosole. **T. 147,** 160
—, Radioaktive Aerosole, Gefahr einer „Pan-Verseuchung". **T. 147,** 86
Hermans, J. J., Sedimentation und Elektrophorese. **R. 147,** 94
—, P. H. u. a. s. P. F. van Velden
Herrmann, R. s. D. Harkort
Hill, T. L., Elektrolyteinfluß auf Dielektrizitätskonstanten. **R. 147,** 166
Hine, J., Physical Organic Chemistry. **B. 147,** 166
Hofer, L. J. E., E. Sterling u. J. T. McCartney, Kohlenstoff, Struktur. **R. 147,** 169
Hofmann, U., Bentonite. **R. 147,** 124
Hohlweg, E. u. a. s. K. Ueberreiter
Holl, W. u. R. Mühleisen, Kondensationskernzähler. **R. 147,** 100
Holt, T. s. W. Simpson
Holzapfel, L., Quarzdialyse, Anionenbeeinflussung. **R. 147,** 100
Horn, H. s. F. Stühlen
Höschele, G. u. a. s. H. Bredereck
Howard, J. H., Baumwollgewebe, Wirkg. einer Behandlung mit Chlor. **R. 147,** 179
Howsmon, J. A. u. a. s. C. A. Battista
Hubbard, W. D. s. L. M. Kushner
Huber, E., Spirogyra-Zellen, Einfluß von Neutralrot. **R. 147,** 97
—, K., Deckschichten, anodische Bildung. **R. 147,** 124
Huckert, G. u. a. s. E. Plötze
Huennekens, F. M., Flavin-Nukleotide und Flavo-Proteine. **R. 147,** 104
Humphrey, A. E., Gaden jr. u. L. Elmer, Luftsterilisierung. **R. 147,** 100
—, J. H. u. R. R. Porter, Kaninchen-Antikörper. **R. 147,** 95
Hunter, M. S. u. a. s. F. Keller
Husney, R. M. u. a. s. R. B. Pontius
Hutchinson, E., A. Inaba u. L. G. Bailey, Kolloidelektrolytlösungen, Deutung der Eigenschaften. **R. 147,** 101
Hutchinson, E. u. L. Winslow, Mizellbildungswärmen. **R. 147,** 172

Immergut, E. H. s. B. G. Rånby
Imoto, M. u. S. Kiriyama, Kautschuk, Mechanismus der Mastizierung. **R. 147,** 106
Inaba, A. u. a. s. E. Hutchinson
Ish-Shalom, M. s. E. D. Bergmann

Isliker, H. C. u. R. N. Antoniades, $\gamma$-Globulin, Fraktionierung von Antikörpern. **R. 147,** 105

Jacobson, S. D. s. N. Ressler
Jakobi, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 76
James, R. H. u. G. A. Welch, Anion-Austauscherharze, Adsorption von Spurenelementen. **R. 147,** 114
Jenckel, E., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 175
— u. H. v. Lillin, Elektrische Leitfähigkeit und selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers. **O. 146,** 159
Jenkins, G. I. u. a. s. M. McD. Baker
Jirgenson, B., Serum-Albumin, Eigen-Viskosität. **R. 147,** 103
Jirgensons, B., Serumalbuminpräparate, optische Drehung und Viskosität. **R. 147,** 107
— u. M. E. Straumanis, Kolloidchemie, Lehrbuch. **B. 147,** 89
Joly, M., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 51, 133
— s. D. Bourgoin
Jones, D. C. s. C. L. Cutting
— u. R. H. Ottewill, Adsorption unlösl. Dämpfe. **R. 147,** 171
Jordy, A., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 76
Joubert, F. J. s. H. Lück
Joshi, B. N. u. J. P. Varma, Rizinus-Samen, Protein und seine Viskosität. **R. 147,** 128
Jung, H., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 14, 53
—, Gleitflächen, Konstruktion von —. **O. 147,** 46

Kaesberg, P. u. a. s. R. V. Rice
Kaiser, R. u. a. s. K. H. Hellwege
Kanig, G., Gele, Kristallisation von Flüssigkeiten in begrenzt quellbaren —. **W. K. 147,** 77
Kaplan, M. L. u. a. s. R. B. Pontius
Kapur, S. B. s. S. D. Gadkary
Katchalski, E., A. Berger, L. Bischowsky-Slomnitzki u. a., Copolymere, aminosaure —. **R. 147,** 108
Katz, S., Drei-Komponentensystem, Theorie des freien Volumens. **R. 147,** 174
Ke, B. u. K. A. Cleudenning, Chloroplastdispersionen, Eigenschaft. **R. 147,** 168
Keil, A., Metallfolien, Leitfähigkeitsmessungen. **R. 147,** 126
Keller, F., M. S. Hunter u. A. L. Robinson, Aluminium, strukturelle Eigenschaften von Oxydschichten. **R. 147,** 125
Kennedy, J. W. s. G. Friedlander
Kerber, R. s. R. Dialer
Kern, W., M. A. Achon, G. Schröder u. R. Schulz, Radikalische Polymerisation, Endgruppenuntersuchungen. **T. 147,** 162
Kiefer, J. u. a. s. E. Plötze
Kiessig, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 43
Kington, G. L. u. a. s. L. A. Garden
Kirby, K. S., Nukleinsäure, Abbau, neue Lösungsmittelsysteme für die Papierchromatographie. **R. 147,** 113
Kiriyama, S. s. M. Imoto
Klein, K. s. F. Würstlin
Kleinschmidt, A., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 77
Klingenberg, H. G., E. Schauenstein u. a., Antigen-Antikörperfilme, UV-spektographische Untersuchungen. **R. 147,** 168
Knight, H. B. u. a. s. L. P. Witnauer
Kloft, W. s. J. Marek
Klumb, H., Laufende Arbeiten seines Mainzer Institutes. **T. 147,** 84
—, Luftverunreinigungen. **T. 147,** 86
—, Unterflüssigkeits-Ringspaltdüsen-Vernebelung. **T. 147,** 84
Koch, E., Viskositätsindex- und Stockpunkt-Verbesserer. **R. 147,** 127
Köhler, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 175
—, R., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 56
Komarewsky, V. I. u. a. s. W. G. Frankenburg
Koos, R. E. u. a. s. L. P. Witnauer
Kordes, E., Dispersionsgleichung, eingliedrige Näherungsform. **R. 147,** 94
Koyama, R. s. A. Nishioka
Kozloff, L. M. u. K. Henderson, Bakteriophage, Schwanzprotein, Wirkung von Komplexen von Metallen der Zink-Gruppe. **R. 147,** 96
Kratky, O., Makromoleküle, Bestimmg. d. Gestalt nach der Röntgenkleinwinkelmethode. **T. 147,** 161
Krause, G. s. S. W. Lasoski
Krause, R., Oberflächen, Eigenschaften mechanisch bearbeiteter metallischer —. **R. 147,** 125
Kraut, J. u. N. B. Dandliker, Sekundärstreuung. **R. 147,** 93
Kretzmann, R., Elektronik, Schaltungsbuch der industriellen —. **B. 147,** 92
Krieg, A., Hämolympheproteine, elektrophoretische Untersuchungen. **R. 147,** 95
Krigbaum, W. R., Gittermodellberechnung. **R. 147,** 167
Krigbaum, W. R. u. D. K. Carpenter, Polymere Moleküle, Konfiguration. **R. 147,** 107
Kroepelin, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 76
Kruissink, Ch. A. u. a. s. P. F. van Velden
Krüpe, E., Staubbekämpfung mit Düsen im Bruchbau. **R. 147,** 172
Küchler, L. s. E. Duch
Kuczynski, M. u. a. s. J. Meyer
Kühl, H., Quellzemente. **R. 147,** 121
Kühn, A., Modell der Genwirkungen. **R. 147,** 96
Kumar, R. u. a. s. A. K. Bhattacharya
Kuphal, K. u. a. s. K. H. Hellwege
Kurtz, J. u. a. s. E. Katchalski
Kushner, L. M. u. W. D. Hubbard, Natriumdodecylsulfat, Struktur der Mizellen. **R. 147,** 102

Landwehr, M., Staub, Veränderungen. **T. 147,** 157
Langenbeck, W., H. Dreyer, D. Nehring u. a. Mischoxalat-Kontakte. **R. 147,** 172
Langhammer, G., Hochmolekulare Stoffe, Thermodiffusion in Lösungen. **O. 146,** 44
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 48
Langston, J. S. u. a. s. H. M. Brown
Laing, W. u. a. s. L. A. Garden
Larose, P., Textilfasern, Aufnahme von Chlorwasserstoff. **R. 147,** 117, 118
Lasoski, S. W. u. G. Krause, Polyvinylacetat — Stahl, System. **R. 147,** 169
Lasocki, Z. u. a. s. S. Chrzczonowicz
Lasch, F. u. G. Schneider, Insulinultrafiltrate, papierchromatographische Aminosäurebestimmung. **R. 147,** 105.
Lassen, L., Kondensationsnebel, äquidispers. **T. 147,** 156, 157

Laurence, D. J. R., Elektrodialyse, Trennung von Proteinen. **R. 147,** 112
Laurent, G. s. S. Lissitzki
Leers, R., Aerosole, Nebeldichte. **T. 147,** 84
Lehl, H., Kautschuk/Füllstoff. **R. 147,** 177
Lehmann, E. u. U. Nieschalk, Pflanzensubstanz, Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein. **R. 147,** 113
—, F. E., E. Manni u. W. Geiger, Plasmalemma von Amoeba proteus, der Schichtenbau. **R. 147,** 96
Leich, K., Oberflächenbehandlung in der Elektroindustrie. **R. 147,** 124
Lemiszka, T. u. J. C. Whitwell, Fasern, Bestimmung der relativen Angreifbarkeit. **R. 147,** 117
Leray, J., Strömungsdoppelbrechung, Aufbau einer Apparatur. **R. 147,** 174
Leverne-Williams, H. s. R. J. Orr
Levy, A. E. s. S. H. Maron
Lévy, M., Les protéines. **B. 147,** 92
Light, A. u. M. V. Simpson, Insulin, Papierchromatographie. **R. 147,** 113
v. Lillin, H. s. E. Jenckel
Linke, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. Diskuss. **146,** 43
Linser, H., Grundlagen der Allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen. Band 2. **B. 147,** 93
Liponski, M. u. J. d'Auzac, Kautschuk-Sorten, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Latex und der Eigenschaften. **R. 147,** 116
Lipshitz, R. u. E. Chargaff, Nukleoproteine, Untersuchungen. **R. 147,** 174
Lissitzki, S. u. G. Laurent, Leucin, Isoleucin und Phenylalanin, quantitative Bestimmung. **R. 147,** 113.
Lissner, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 151.
Lohs, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 35
Lorenz, H., Physikalische Genese der Silikose. **T. 147,** 86
—, O. u. W. Scheele, Naturkautschuk, Vulkanisation. **R. 147,** 115
Lorenz, O. s. W. Scheele
Lübben, H. s. W. v. Engelhardt
Luck, W., Polyamidfasern, Diffusionsmessungen. **R. 147,** 119
Lück, H. u. F. J. Joubert, Molkenproteine, Einfluß verdünnter $H_2O_2$-Lösungen. **R. 147,** 105
Lücke, K. s. F. Haessner
Lundgren, H. P. s. W. Fong
Lyon, F. u. a. s. C. W. Sweitzer

MacEwan, D. M. C. s. J. C. Ruiz
Mach, W. J., Membranelektroden, Sensibilisierung, Differenzierung von Alkaloiden. **W. K. 147,** 81
Magat, M. u. a. s. A. Chapiro
Maier, K. H., Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern. **O. 146,** 151
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 156
Maikowski, M., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. Diskuss. **146,** 107, 156
Mandelkern, L., M. Tryon u. F. A. Quinn, Polybutadiene, Schmelzverhalten. **R. 147,** 176
Manegold, E., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 48, 133, 151, 156
Manni, E. u. a. s. F. E. Lehmann
Manyak, A. R., C. B. Murphy u. A. E. Martell, Metall-Chelat-Verbindungen. **R. 147,** 167
Marek, J. u. W. Kloft, Zwiebellaus, Wirkung von Stichen auf die Wasserpermeabilität der Epidermiszellen von Allium cepa. **R. 147,** 95
Marincek, B. s. R. Gautschi
Mark, H. F. u. a. s. B. G. Rånby
Markham, R. s. W. E. Cohn
Markham, R. L., Papierelektrophorese. **R. 147,** 168
Markiewicz, W. u. S. Bartkowicz, α-Saponol. **R. 147,** 128
Marler, E. E. J., Pharmacological and Chemical Synonyms. **B. 147,** 166
Maron, S. H., W. v. Fischer, W. M. Ellslager u. a., Emulsionspolymerisation. **R. 147,** 176
—, u. S. M. Fok, Latex, synthetisch. **R. 147,** 175
—, u. A. E. Levy, Neopren, Fließverhalten. **R. 147,** 115
Marten, G., B-Vitamine, Trennung. **R. 147,** 111
Martell, A. E. u. a. s. A. R. Manyak
Marzolph, H. s. G. V. Schulz
Matijević, E., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 73
— u. B. Tezak, Bariumsulfat in gemischten Lösungsmitteln, Fällungserscheinungen. **O. 146,** 65
Matsuda, H. s. K. Suzuki
Mauser, H., van't Hoffsche Reaktionsisobaren. **R. 147,** 166
Mazzanti, G. u. a. s. G. Natta
McCartney, J. T. u. a. s. L. J. E. Hofer
McFarlane, A. S., Plasma-Proteine, Markierung mit radioaktivem Jod. **R. 147,** 104
McGavin, St. u. a. s. P. M. Cowan
McLaren, A. D., Proteine, Beziehung zwischen Cystin-Gehalt, Molekular-Gewichten und UV-Empfindlichkeit. **R. 147,** 106
Medvedev, S. S., Polymerisation, Photopolymerisation und radiochem. —. **R. 147,** 110
Meerman, P. G., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. Diskuss. **147,** 64
Meiswinkel, H. u. V. Seul, Eisen, Oxydschichten. **R. 147,** 126
Melville, H. W., Polymerisations-Reaktionen, Kinetik. **T. 147,** 162
—, u. L. Valentine, Styrol und p-Methoxystyrol, Mischpolymerisate. **R. 147,** 107
Meskat, W., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 48
—, Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 6, 14, 28, 45, 53, 56, 61, 64, 76
Meyer, J., M. Kuczynski u. a., Trübungsänderungen in Lösg. v. Bakterien. **R. 147,** 167
Miedel, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 35
Miller, K. D. u. W. H. Seegers, Prothrombin, Gewinnung einer Kohlenhydratfraktion. **R. 147,** 107
Mirsky, A. E. s. V. G. Allfrey
Mitra, S. S. u. D. N. Chakravarty, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, Viskosität. **R. 147,** 94
— u. N. K. Sanyal, Oberflächenspannung, Temperaturabhängigkeit. **R. 147,** 94
Mizushima, S., Molekülstruktur u. innere Rotation. **B. 147,** 163
Molinari, E., Arrheniussche Gleichung. **R. 147,** 171
Molinari, R. u. a. s. J. M. Goncales
Monoiewski, J. s. S. Chrzczonowicz
Moore, C. G. u. a. s. G. Ayrey
Morawetz, H., Polymere, osmotischer Druck. **R. 147,** 175
Morehead, F. F. u. a. s. C. A. Battista
Morton, D. J. s. P. M. Nossal
Mott, N. F., Gitterfehler. **B. 147,** 163
Mühleisen, R., Kondensationskernzähler, kontinuierl. **T. 147,** 158
Mühleisen, R. s. W. Holl
Müller, F. H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 48

Müller, F. H., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 14, 56, 76
—, H. u. a. s. F. Schneider
Mukerjee, L. N. u. S. N. Srivastava, Finely Divided Solids as Emulsifiers. **O. 147,** 146
Murphy, C. B. u. a. s. A. R. Manyak
Murray, E. A. u. a. s. H. M. Brown
Myers, J. E. s. R. J. Benzing
Mysels, K. J. u. C. I. Dulin, Natriumlaurylsulfatlösungen, Beweglichkeit der $Na^+$-Komponente. **R. 147,** 101

Nachod, F. C. s. E. A. Braude
Nassenstein, H., Elektronenemission v. Festkörperoberflächen. **R. 147,** 169
Natta, G., Polymere, isotaktisch. **R. 147,** 108
—, P. Pino u. G. Mazzanti, Kohlenwasserstoffe, polymere. **R. 147,** 108.
Nees, H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 156
Nehring, S. D. u. a. s. W. Langenbeck
Neiman, M. S., Ultrahochfrequenz-Generatoren mit Trioden u. Tetroden. **B. 147,** 166
Nell, E. u. a. s. H. Bablick
Nero, W. E. s. I. Cornet
Neubert, U., Aerosole, elektrisch aufgeladene —. **T. 147,** 157
Neurath, H. s. W. J. Dreyer
— s. Y. D. Halsey
— s. B. L. Vallee
Neuroth, N., Glas, Temperatureinfluß auf die opt. Konstanten. **R. 147,** 121
Nickels, H., Tröpfchengrößen, Bestimmung. **R. 147,** 101
Nieschalk, U. s. E. Lehmann
Nishioka, A. u. R. Koyama, Trifluorochloroäthylen, polymere. **R. 147,** 176
Nitschmann, H. u. H. U. Bohren, Labgerinnung, Methode zur direkten Bestimmung der Geschwindigkeit. **R. 147,** 112
North, A. C. T. u. a. s. P. M. Cowan
Nossal, P. M. u. D. J. Morton, Hefe, Zellfreimachung. **R. 147,** 120
Nowakowski, A. u. a. s. S. Chrzczonowicz

Okuyama, M. s. N. Sata
Olivé, S. u. a. s. G. V. Schulz
Olofsson, B., Wolle, Absorption und Desorption von Bromwasserstoffsäure. **R. 147,** 118
—, Wolle, Bindung von Säuren. **R. 147,** 117
Orr, R. J. u. H. Leverne-Williams, Polymerisation, Initiatorwirkung von Cumyloxy- und Sulfoxy-Radikalen. **R. 147,** 108
Orth, A. u. a. s. P. Royen
Orthmann, H. J. u. K. Ueberreiter, Selen, Temperaturfähigkeit v. glasigem —. **O. 147,** 129
— u. a. s. K. Ueberreiter
Ottewill, R. H. s. D. C. Jones
Overbeck, J. T., Donnan-Gleichgewicht. **R. 147,** 166

Packter, A., Kristallwachstum löslicher Metallsalze. **R. 147,** 171
Palm, W. E. u. a. s. L. P. Witnauer
Pardee, A. B. s. V. G. Shore
Parisot, A., Polyamidfasern, zwischenmolekulare Anziehungskräfte. **R. 147,** 119
Pascu, E. u. a. s. Y. Siegwart
Patat, F., Polymerisationskinetik, Probleme. **O. 146,** 5
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 14, 77
—, Hochpolymere, osmotische Messungen. **T. 147,** 161
Pauling, L., Chemie. **B. 147,** 93
Pearson, R. L., A. G. Funk u. R. Eyring, Baumwoll-Einzelfaser, Bruch. **R. 147,** 117
Peter, S., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 6, 14
— u. H. U. Brandau, Fließvorgänge an hochkonsistenten Stoffen, Messung stationärer —. **O. 147,** 6
Petermann, K. s. Th. Haase
Pfaff-Grossmann, S., Ringspaltdüsen-Zerstäubung. **T. 147,** 84
Pfefferkorn, G., Aerosole, elektronenmikroskop. Untersuchungen zur Staubniederschlag. durch —. **T. 147,** 158
Pfeiffer, H. H., Protoplasma, Fließelastizität und Fadenziehvermögen. **O. 147,** 53
Pfleiderer, G. u. a. s. H. Bredereck
Pino, P. u. a. s. G. Natta
Pinteric, L. s. M. D. Poulik
Pleines, E. W., Metallklebverbindungen. **R. 147,** 125
Plesch, P. H., Kationen-Polymerisation, Chemismus. **T. 147,** 162
Plötze, E., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 64
—, A. Rubin, G. Huckert u. J. Kiefer, Silikatsuspensionen, viskosimetrische Untersuchungen. **O. 147,** 62
Polson, A., Stäbchenförmige Teilchen, Diffusionsgradienten-Kurven und Achsenverhältnisse. **R. 147,** 113
Polya, J. B., Cholinesterase, Inhibierung. **R. 147,** 97
Pon, N. G. u. a. s. J. I. Harris
Pontius, R. B., M. L. Kaplan u. R. M. Husney, Säure-Farbstoff in Gelatine. **R. 147,** 173
Poppa, H. s. F. Brüche
Porter, R. R. s. J. H. Humphrey
Poulik, M. D. u. L. Pinteric, Filterpapier-Elektrophorese, elektronische Rechenmaschine für die Berechnung von Ergebnissen. **R. 147,** 112
Preis, H. u. a. s. E. Brandenburger
Preuss, H., Integraltafeln zur Quantenchemie. **B. 147,** 166
Prévot, A. s. R. Bensasson
Prévot-Bernas, A. u. a. s. A. Chapiro
Prochazka, R. s. E. Feifel

Quinn, F. A. u. a. s. L. Mandelkern

Raal, F. A. s. R. A. W. Haul
Rånby, B. G., E. H. Immergut u. H. F. Mark, Zellulose, neuere phys.-chem. Untersuchungen. **R. 147,** 118
Rastogi, R. P., Kristallkeimbildung, Kinetik der —. **R. 147,** 94
Rau, W., Kontinentales Aerosol, Chloridteilchen. **R. 147,** 100
—, Kunststoff-Schule, Wegweiser. **B. 147,** 165
Ray, K. C. s. B. N. Ghosh
Rayner, A. C. u. Wm. Haliburton, Tröpfchen, Drehapparatur zur Erzeugung. **R. 147,** 111
Rebenfeld, L. u. a. s. Y. Siegwart
Rees, E. D. u. S. J. Singer, Insulin, Molekulargewicht. **R. 147,** 103
Reid, J. D. u. a. s. R. M. Reinhardt
Reinefeld, R. u. a. s. F. Schneider
Reinhardt, R. M., J. D. Reid u. G. C. Daul, Baumwolle, Eigenschaften. **R. 147,** 174
Reininger, H., Rostschutz-Spritzmetallisierungen. **R. 147,** 124
Ressler, N. u. S. D. Jacobson, Elektrophorese, Serum-Proteine. **R. 147,** 111
Rice, R. V., P. Kaesberg u. M. A. Stahmann, Elektronenmikroskopie, Gefriertrocknung. **R. 147,** 112
—, O. K. s. H. A. Hartung

Richter, A., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 139, 175
— s. R. Grießbach
—, F., Nomenklatur auf dem Gebiete der organischen Chemie. **R. 147,** 95
—, G. u. K. F. Bonhoeffer, Membranpotentiale an Actomyosinmembranen. **R. 147,** 99
—, M., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 13
Rideal, E. K. u. a. s. M. McD. Baker
—, u. a. s. W. G. Frankenburg
Robinson, A. L. u. a. s. F. Keller
Robison, S. B. s. D. J. Buckley
Rösch, M., Polyglykoläther, Feinstrukturprobleme. **W. K. 147,** 79
—, Polyglykolätherlösungen, Hydratbildung. **W. K. 147,** 78
Rossmann, K., Polyäthylen, Hafteigenschaften. **R. 147,** 114
Rost, U., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 61
Rothe, H., Hochvakuum-Elektronenröhren, Bd. 1: Physik. Grundlagen. **B. 147,** 161
Royen, P., A. Orth u. K. Ruths, Oberflächen, Untersuchung nach der Methode v. Brunauer, Emmett u. Teller. **R. 147,** 169
Rubin, A. u. a. s. E. Plötze
Ruiz, J. C. u. D. M. C. MacEwan, Calciumsulfat-Gele, Äthylenglykol. **R. 147,** 102
Russell, C. s. W. M. Dale
Ruths, K. u. a. s. A. Orth
Ryan, J. P. s. J. W. Shepard

Sachse, H., Ferroelektrika. **B. 147,** 166
Sadron, Ch., Ketten-Makromoleküle. **R. 147,** 175
Saifer, A. u. H. Corey, Proteine, elektrophoretische Beweglichkeit, Ionenstärke-Untersuchung. **R. 147,** 106
Sakurai, T., Konfigurations-Verzweigungs-Kette. **R. 147,** 173
Saldick, J., Vinylpolymerisation, therm. Auflösung. **R. 147,** 175
Samec, M., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 13, 73
Sanyal, N. K. s. S. S. Mitra
Sarvadi, G. u. a. s. S. H. Maron
Sata, N. u. M. Okuyama, Ultraschallabbau langkettiger Moleküle. **R. 147,** 110
Sauer, E., Kolloidchemisches Praktikum. **B. 147,** 89
Sawyer, C. N., R. H. Bogan u. J. R. Simpson, Reinigungsmittel, synthetisches —, biochemisches Verhalten. **R. 147,** 180
Schatzberg, G. u. a. s. J. Meyer
Schauenstein, E. u. a. s. H. G. Klingenberg
Scheele, W., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 35
—, Naturkautschuk, Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuramreihe. **O. 146,** 14
— s. G. Bielstein
— u. O. Lorenz, Naturkautschuk. **R. 147,** 178
— s. O. Lorenz
Scheffer, F., Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde Teil I. **B. 147,** 93
Scheiffarth, F., G. Berg u. H. Götz, Plasma-Elektrophorese. **R. 147,** 113
Schelinski, S. s. E. Stange
Schleicher, A., Schnellanalyse, quantitative. **B. 147,** 92
Schlögl, R. u. U. Schödel, Porenmembran, geladene. **R. 147,** 98
Schmid, G., Glänzungsvorgang, Chemie. **R. 147,** 126
Schmidt, H., Serologie. **B. 147,** 90
Schneider, F., R. Reinefeld u. H. Müller, Aminosäuren, quantitative Bestimmung. **R. 147,** 113
—, G. s. F. Lasch
—, J. W. u. a. s. G. Schramm
Schödel, U. s. R. Schlögl
Schoon, Th. G. F., Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase kolloider Systeme. **O. 146,** 75
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 133
Schramm, G., J. W. Schneider u. A. Anderer, Endgruppen, Bestimmung mit Phenylisothiocyanat. **R. 147,** 105
— s. A. Gierer
Schröder, G. u. a. s. W. Kern
Schuch, Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 64
Schulman, J. H., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 73, 95
—, R. B. Waterhouse u. J. A. Spink, Adhäsion empfindlicher Moleküle an festen Oberflächen. **O. 146,** 77
Schultze, H. E., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 51, 58, 133
—, Plasmaproteine, Anwendung phys.-chem. Methoden. **T. 147,** 161
Schulz, G. V., Molgewichte v. polymolekularen Stoffen. **T. 147,** 161
—, G. Henrici u. S. Olivé, Molekülverzweigung, Übertragungskonstante v. Polystyrol u. Polymethacrylat. **T. 147,** 162
— u. H. Marzolph, Polystyrollösungen, Gang des 2. Virialkoeffizienten. **R. 147,** 109
—, R. C., Acroleine, polymere. **R. 147,** 109
Schulz, R. u. a. s. W. Kern
Schurz, J., Fließkurve, Eigenschaften. **O. 147,** 57
Schütz, A., Aerosole, Ladungsmessung. **T. 147,** 85
Schwarz, N. u. C. Bezemer, Emulsionsteilchen, Gleichung für die Größenverteilung. **O. 146,** 139
— s. C. Bezemer
Schweet, R. S., Aminosäuren-Hydroxamide, quantitative Bestimmung. **R. 147,** 113
Scott, F. D., Titrations-Absorptiometer. **R. 147,** 112
Sebban, J. u. a. s. A. Chapiro
Seegers, W. H. s. K. D. Miller
Seifert, L. u. K. Günther, Staubflecken, elektronenmikroskop. Auswertg. **T. 147,** 158
Seul, V. s. H. Meiswinkel
Sharp, D. G. u. M. J. Buckingham, Virus-Teilchenverteilung, elektronenmikroskopisch. **R. 147,** 104
Shechter, L. u. J. Wynstra, Alkydharze, Styrolisierung. **R. 147,** 114
Shepard, J. W. u. J. P. Ryan, Perfluoroctanonsäure beim Studium der Adhäsion. **R. 147,** 167
Sherill, J. G. u. W. C. White, Waschvermögen, Schnellmethode zur Bewertung, mit Hilfe eines Ultraschallüberträgers. **R. 147,** 128
Shirai, R. u. B. Tamamushi, Hochfrequenz-Leitfähigkeit. **R. 147,** 173
Shore, V. G. u. A. B. Pardee, Proteine, Nukleinsäuren, Fluoreszenz. **R. 147,** 107
Siegwart, Y., L. Rebenfeld u. E. Pascu, Zellulose, Säurehydrolyse und alkalische Reifung, Vergleich der Polymolekularität. **R. 147,** 117
Silvén, B. u. E. J. Ambrose, Hyaluron-Säure, doppelbrechende Fasern. **R. 147,** 106
Simposio Internazionale di Chimica Macromoleculare. **B. 147,** 93
Simpson, M. V. s. A. Light
Simpson, J. R. u. a. s. C. N. Sawyer
Simpson, W. u. T. Holt, Additionspolymerisat, Gelatinierung. **R. 147,** 173

Singer, S. J. u. a. s. M. C. Baker
— s. E. D. Rees
Sisson, W. A. u. a. s. C. A. Battista
Sizer, W. s. R. F. Beers, jr.
Slevogt, K. u. P. Dörffel, Dipolmoment, Bestimmung des molekularen elektrischen —. **B. 147,** 166
Slommski, P. P., Hefezelle, Benzimidazol-Eindringung. **R. 147,** 97
Small, P. A., Molekulargewichtsverteilung. **R. 147,** 176
Sollner, K. s. S. Dray
Späth, W., Gummi u. Kunststoffe. **B. 147,** 166
Spieer, S. S. u. V. K. Weise, Myosin, Aggregation. **R. 147,** 107
Spiegel, H., Formsand, Messung der Plastizität. **R. 147,** 125
Spink, A. u. a. s. J. H. Schulman
Spoerri, P. E. u. a. s. A. Stein
Srivastava, S. N. s. L. N. Mukerjee
Stahmann, M. A. u. a. s. R. V. Rice
Stalfelt, M. G., Protoplasmaviskosität erdbewohnender Pflanzen. **R. 147,** 96
Stamm, A. J., Absorption von Wasserdampf. **R. 147,** 173
—, Diffusion, Messungen d. stationären Zustandes. **R. 147,** 173
Stange, E. u. S. Schelinski, Glasrohstoffgemenge, Entmischung. **R. 147,** 122
Stauff, J., Proteine, Denaturierung. **O. 146,** 48
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. Diskuss. **146,** 13, 51, 58, 77, 107, 133
Stavermann, A. J. u. a. s. P. F. van Velden
Steele, R. u. L. E. Giddings jr., Zellulose, Reaktion. **R. 147,** 179
— u. L. E. Giddings, Zellulosegewebe, mechanische Eigenschaften. **R. 147,** 179
Stein, A., J. P. Gregor u. P. E. Spoerri, Imino-diessigsäure, Alkyl-Derivate. **R. 147,** 95
Sterling, E. u. a. s. L. J. E. Hofer
Stich, H. s. J. Hämmerling
Stöber, W., Kieselsäuren, Löslichkeit u. Lösungsgleichgewicht. **O. 147,** 131
Stobwasser, H., Vernebelung fungizider Pflanzenschutzwirkstoffe. **T. 147,** 159
Stoltzenberg, R., Farbige Nebel, Erzeugung. **T. 147,** 84
—, Maskentechnik, Fortschritte. **T. 147,** 86
Straub, F. B., A. Ullmann u. G. Acs, Enzymsynthese. **R. 147,** 98
Straumanis, M. E. s. B. Jirgensons
Stuart, H. A., Hochpolymere Physik. **B. 147,** 166
Stühlen, F. u. H. Horn, Polyamide, einfache Methode zur Unterscheidung. **R. 147,** 176
Stuke, Staubmeßgerät. **R. 147,** 113
Sturgeon, P. u. a. s. D. H. Campbell
Stutz, E. u. H. Deuel, Polyampholyte verschiedener Ladungsverteilung. **R. 147,** 100
Suzuki, K. u. H. Matsuda, Polyelektrolyt-Lösungen, abnormale Brechung. **R. 147,** 93
Sweitzer, C. W., F. Lyon u. T. S. Grabowski, Vulkanisation, Gemische aus Ruß und ungesättigten Polyestern. **R. 147,** 115
Swern, D. u. a. s. L. P. Witnauer
Sugai, S. u. J. Furuichi, Hochpolymere, Untersuchung durch radioaktive Methoden. **R. 147,** 166
Szent-Györgyi, A. G. u. M. Borbiro, Meromyosin, Depolymerisation durch Harnstoff. **R. 147,** 106

Takayanagi, M., Polyester, Kristallisationsgeschwindigkeit. **R. 147,** 176
Tamamushi, B. s. R. Shirai
Tanford, Ch. u. J. G. Buzzell, Rinder-Serumalbumin. **R. 147,** 174
Tartar, H. V. s. A. D. Abbot
Tempel, van der, M., 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 77
Terayama, H., Polyelektrolytlösungen. **R. 147,** 175
Tezak, B. s. E. Matijević
Thiele, H. u. G. Andersen, Gele, Membrane, mizellarer Struktur. **R. 147,** 102
— u. G. Andersen, Polyuronsäure, Inversion der Doppelbrechung. **R. 147,** 102
— u. L. Langmaack, Ordnungsvorgänge bei Symplexen. **R. 147,** 102
Tillmann, W., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 61
Tomaszewski, J. u. a. s. S. Chrzczonowicz
Troelstra, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 73
Tryon, M. u. a. s. L. Mandelkern
Turner, H. A. s. J. Alvsaker
Turk, E., Aerosole, industr. Erzeugg. zum Zwecke d. Zerstäubungstrocknung. **T. 147,** 157, 160
Turska, E. u. A. Broda, ε-Caprolactam-Polymerisation, Kinetik. **R. 147,** 116
— u. J. Cypryk, ε-Caprolactam, Gleichgewicht. **R. 147,** 108
Tymus, P. s. T. H. Flewett

Udy, D. C. u. J. D. Ferry, Polymere, Untersuchung der Wechselwirkung. **R. 147,** 175
Ueberreiter, K., E. Hohlweg u. H.-J. Orthmann, Polyäthylenterephthalat, anomale Volumendilatation. **O. 147,** 82
— s. H. J. Orthmann
Ühlein, E., Diskussionstagung d. Deutschen Bunsengesellschaft f. phys. Chemie, v. 24.—26. Nov. 1955. **T. 147,** 161
Ullmann, A. u. a. s. F. B. Straub
Umstätter, H., Schmieröle, Frage des Viskosität-Temperatur (V.T.)-Verhaltens. **R. 147,** 127
—, 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Okt. 1955. **Dk. 146,** 95
—, Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 5, 61

Valentine, L. s. H. W. Melville
Vallee, B. L. u. H. Neurath, Carboxypeptidase. **R. 147,** 103
Valley, R. E., Zellulose, Alkoholyse. **R. 147,** 118
Vámos, A. s. M. Freund
Varma, J. P. s. B. N. Joshi
Vaughn, J. C. u. R. F. Falkenthal, Reinigungsmittel in Wasservorräten. **R. 147,** 180
van Velden, P. F., G. M. van der Want, D. Heikens u. a., ε-Caprolaktam, Gleichgewichte. **R. 147,** 109
Vestling, C. S. u. a. s. L. W. Cunningham
Vidmajer, A. s. R. Brenner
Vinograd, J. R. u. a. s. D. H. Campbell
Volz, F., Teilchenradius, Größenverteilung und spektrale Sichtweite. **T. 147,** 85

Walkenhorst, W., Feinstaub, Koagulation. **T. 147,** 159
Want, van der, G. M. u. a. s. P. F. van Velden
Warrick, E. L., Organopolysiloxane, Einfluß der Bestrahlung. **R. 147,** 116
Waterhouse, R. B. u. a. s. J. H. Schulman
Watson, W. F. u. a. s. G. Ayrey
Weber, R., Dichte-Diskrepanz im Falle der Millonschen Base. **W. K. 147,** 155
Weber, W., Arbeitstagung der Deutschen Rheolog.-Vereinigung am 20. Okt. 1955. **Dk. 147,** 28
—, Fallkugelviskosimeter. **O. 147,** 14

Weihe, K. v., Grenzflächenenergie, Bedeutung für die Gestaltung der Zelle. **R. 147,** 97
Weise, V. K. s. S. S. Spieer
Weiß, F., Molybdändisulfid, Schmierung und Oberflächenbehandlung. **R. 147,** 127
Weitz, H. W. u. a. s. E. Bartholomé
Welch, G. A. s. R. H. James
Welker, J. u. a. s. W. Langenbeck
Weltzien, W. u. G. Hauschild, Silikone und ihre Anwendung. **R. 147, 179**
Wemelle, R., Natriumalkylsulfate, oberflächenaktive und dielektrische Eigenschaften. **R. 147,** 102
Wesolowska, S. u. a. s. S. Chrczonowicz
White, W. C. s. J. G. Sherill
Whitwell, J. C. s. T. Lemiszka
Wichmann, H., Bodenkrumeln, Frage der Aggregatbindekräfte. **R. 147,** 120
Wick, E., Bronchialvolumen u. Atemwiderstand. **T. 147,** 160
Wickert, H. s. A. Dietzel
Wideqvist, S., Chemische Kinetik, Zeit-Variable. **R. 147,** 93
Widtmann, J., Glas, Läuterung. **R. 147,** 180
Wiegand, H., Oberflächen, metallische. **R. 147,** 126
Williams, R. J. P., Metall-Enzyme, Modell. **R. 147,** 174
Winslow, L. s. E. Hutchinson
Winterfeld, K., Pharmazeutische Chemie. **B. 147,** 91
Witnauer, L. P., H. B. Knight, W. E. Palm u. a. Epoxyester als Plastikatore für polymere Vinylchloride. **R. 147,** 177
Wolff, G., S. Fallab u. H. Erlenmeyer, $Cu^{2+}$-Bindungsvermögen einiger Aminosäuren und Peptide. **R. 147,** 97
Wood, S. E., Papier-Elektrochromatographie. **R. 147,** 93
Woodin, A. M., Feder-Keratin, freie Aminogruppe. **R. 147,** 105
Woods, H. J., Physics of Fibers. **B. 147,** 93
Work, N., Dielektrische Zelle. **R. 147,** 111
Worth, G., Staubinhalation u. respiratorische Funktion. **T. 147,** 160
Wronski, M., Viskose, amperometrische Titration. **R. 147,** 118
—, Viskose-Reifung. **R. 147,** 118
Würstlin, F. u. K. Klein, PVC-Weichmacher. **R. 147,** 114
Würz, A., Färben von synthetischen Farben. **R. 147,** 120
Wynstra, J. s. L. Shechter

Yadley, H. J. s. J. D. Blamey
Yang, J. T. s. P. Doty

Zechmeister, L., Chromatographie. **B. 147,** 91
Zellner, A. s. J. B. Bateman
Zisman, W. A. s. A. H. Ellison
Zoellner, H., Flammenphotometer, Kolorimeter und Spektrometer, Betriebserfahrungen. **R. 147,** 177

# Sach-Register

## zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 146 und 147 (1956)

**O.** = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftliche Kurzberichte, **W.T.S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate, **Berichtig.** = Berichtigung

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**146** oder **147**) an, die zweite die Seitenzahl

Absolutviskosimeter für hohe Temperaturen, Dietzel u. Brückner. **R. 147,** 122
Absorption von Lithium, Greene-Kelley. **R. 147,** 170
— von Wasserdampf, Stamm. **R. 147,** 173
Absorptionsspektrum, Duysens. **R. 147,** 167
Abwässer aus der Wollreinigung, Fong u. Lundgren. **R. 147,** 117
Acroleine, polymere, Schulz. **R. 147,** 109
Additionspolymerisate, Gelatinierung, Simpson u. Holt. **R. 147,** 173
Adhäsion empfindlicher Moleküle an festen Oberflächen, Schulman, Waterhouse u. a. **O. 146,** 77
Adsorption in wäßrigen Phasen und van der Waalssche Kräfte, Dervichian. **O. 146,** 96
— von Kohlenoxyd an Nickel, Baker u. Rideal. **R. 147,** 170
— von Wasserstoff an Nickel, Baker, Jenkins u. a. **R. 147,** 170
— unlöslicher Dämpfe, Cutting u. Jones. **R. 147,** 171
— unlöslicher Dämpfe, Jones u. Ottewill. **R. 147,** 171
Aerosole, industr. Erzeugg. zum Zwecke d. Zerstäubungstrocknung, Turk. **T. 147,** 157, 160
—, elektrisch aufgeladene —, Neubert. **T. 147,** 157
—, elektronenmikrosk. Untersuchgen. zur Staubniederschlagg. durch —, Pfefferkorn. **T. 147,** 158
Aerosole und Aerosolpartikel, Strömungsprobleme, v. Eichborn. **O. 146,** 157; **O. 147,** 65
—, Ladungsmessung, Schütz. **T. 147,** 85
—, Nebeldichte, Leers. **T. 147,** 84
Aerosolfiltration mit Hilfe von Membranfiltern, Maier. **O. 146,** 151
Aerosolstrukturuntersuchungsmethoden, v. Eichborn. **T. 147,** 85
Agrikulturchemie und Bodenkunde, Lehrbuch, Teil I, Scheffer. **B. 147,** 93
Aktivität der Gegenionen in koll. Lösungen, Dobry. **O. 146,** 59
Alkydharze, Styrolisierung, Shechter u. Wynstra. **R. 147,** 114
Allgemeine Vitalchemie, Grundlagen, Band 2, Linser. **B. 147,** 93
Aluminium, strukturelle Eigenschaften von Oxydschichten, Keller, Hunter u. a. **R. 147,** 125
Aminosäuren, quantitative Bestimmung, Schneider, Reinefeld. **R. 147,** 113
Aminosäuren-Hydroxamide, quantitative Bestimmung, Schweet. **R. 147,** 113
Ammoniumverbindungen, polyfluorierter quartenärer, molekularer Platzbedarf in Filmen, Ellison u. Zisman. **R. 147,** 98

Angewandte Forschung in der Bundesrepublik Deutschland. I. Teil. Deutsche Forschungsgemeinschaft. **B. 147,** 165
Anion-Austauscherharze, Adsorption von Spurenelementen, James u. Welch. **R. 147,** 114
Antigen-Antikörperfilme, UV-spektographische Untersuchungen, Klingenberg u. Schauenstein. **R. 147,** 168
Antigen-Antikörper-Komplexe, phys.-chem. Untersuchungen, Baker, Campbell u. a. **R. R. 147,** 167
Arrheniussche Gleichung, Molinari. **R. 147,** 171

Bakteriophage, Schwanzprotein, Wirkung von Komplexen von Metallen der Zinkgruppe, Kozloff u. Henderson. **R. 147,** 96
Bariumsulfat in gemischten Lösungsmitteln, Fällungserscheinungen, Matijević u. Tezak. **O. 146,** 65
Baumwolle, Behandlung, Foster. **R. 147,** 179
—, Eigenschaften, Reinhardt, Reid u. a. **R. 147,** 174
Baumwoll-Faser, Bruch, Pearson, Funk u. a. **R. 147,** 117
Baumwollgewebe, Wirkung einer Behandlung mit Chlor, Howard. **R. 147,** 179
Bentonite, Hofmann. **R. 147,** 124
Blasenbildung aus runden Öffnungen, Benzing u. Myers. **R. 147,** 128
Bodenaggregate, Nitratbildungsgeschwindigkeit, natürlich und mit Bodenverbesserungsmittel, Hagin. **R. 147,** 120
Bodenbeschaffenheit, Änderung durch Chemikalien. **R. 147,** 121
Bodenkrumeln, Frage der Aggregatbindekräfte, Wichmann. **R. 147,** 120
Bodenstrukturverbesserungsmittel, Fiedler u. Bergmann. **R. 147,** 120
Bronchialvolumen u. Atemwiderstand, Wick. **T. 147,** 160
B-Vitamine, Trennung, Marten. **C. 147,** 111

C s. auch Z
Calciumsulfat-Gele, Äthylenglykol., Ruiz u. MacEwan. **R. 147,** 102
ε-Caprolactam, Gleichgewicht, Turska u. Cypryk. **R. 147,** 108
—, Gleichgewichte, van Velden, van der Want u. a. **R. 147,** 109
Caprolactam, Polymerisation, Chrzczonowicz u. Moniewski. **R. 147,** 114
ε-Caprolactam-Polymerisation, Kinetik, Turska u. Broda. **R. 147,** 116
Carboxypeptidase, Vallee u. Neurath. **R. 147,** 103
Chemie, Pauling. **B. 147,** 93
Chemische Kinetik, Zeit-Variable, Wideqvist. **R. 147,** 93
Chemistry and Reactivity of Collagen, Gustavson. **B. 147,** 166
Chloroplastdispersionen, Eigenschaft, Ke u. Cleudenning. **R. 147,** 168
Cholinesterase, Inhibierung, Polya. **R. 147,** 97
Chromatographie, Zechmeister. **B. 147,** 91
Chymotrypsinogen, Aktivierung, Dreyer u. Neurath. **R. 147,** 96
Collodiummembrane, neue Art, Adair. **R. 147,** 176
Copolymere, aminosaure, Katchalski, Berger u. a. **R. 147,** 108
$Cu^{2+}$-Bindungsvermögen einiger Aminosäuren und Peptide, Wolff, Fallab u. a. **R. 147,** 97
Deckschichten, anodische Bildung, Huber. **R. 147,** 124
Deoxyribonukleinsäure, Einwirkung von Ribonuklease, Firket, Chevremont-Conbaire u. a. **R. 147,** 104
—, kolorimetrische Bestimmung, Burton. **R. 147,** 112
Dichte-Diskrepanz im Falle der Millonschen Base, Weber. **W. K. 147,** 155
Dielektrische Zelle, Work. **R. 147,** 111
Differential-Zentrifugierung, Zell-Komponente, Anderson. **R. 147,** 111
Differenzierung von Alkaloiden, Membranelektroden, Sensibilisierung, Mach. **W. K. 147,** 81
Diffusion, Messungen des stationären Zustandes, Stamm. **R. 147,** 173
— u. Sedimentation in binären Nichtelektrolytlösungen, Haase. **O. 147,** 141
Dipeptide, Kinetik der Säure-Hydrolyse, Harris, Cole u. a. **R. 147,** 94
Dipolmoment, Bestimmung des molekularen elektrischen —, Slevogt u. Dörffel. **B. 147,** 166
Dispersionsgleichung, eingliedrige Näherungsform, Kordes. **R. 147,** 94
Dodecylsulfonsäure, Mizell-Radien, Abbot u. Tartar. **R. 147,** 101
Donnan-Gleichgewicht, Overbeek. **R. 147,** 166
Drei-Komponentensystem, Theorie des freien Volumens, Katz. **R. 147,** 174

Eisen, Oxydschichten, Meiswinkel u. Seul. **R. 147,** 126
Elektrische Doppelschicht, Theorie, Devanathan. **R. 147,** 99
— Leitfähigkeit und selektive Wirkung eines Anthranilsäure enthaltenden Austauschers, Jenckel u. v. Lillin. **O. 146,** 159
Elektrodialyse, Trennung von Proteinen, Laurence. **R. 147,** 112
Elektrolyteinfluß und Dielektrizitätskonstanten, Hill. **R. 147,** 166
Elektronenemission v. Festkörpern, Nassenstein. **R. 147,** 169
Elektronenmikroskop, v. Borries. **R. 147,** 112
Elektronenmikroskopie, Gefriertrocknung, Rice, Kaesberg u. a. **R. 147,** 112
—, Verwendung von Goldsolen, Flewett u. Tymus. **R. 147,** 110
Elektronik, Schaltungsbuch der industriellen —, Kretzmann. **B. 147,** 92
Elektroosmotisches Fließen in Kaolinit, Ballou. **R. 147,** 98
Elektrophoretische Eigenschaften der roten Blutkörperchen, Bateman u. Zellner. **R. 147,** 168
Elektrophorese, Serum-Protein, Ressler u. Jacobson. **R. 147,** 111
Elektroviskosität, Dobry. **R. 147,** 99
Emulgierung, spontane, Hartung u. Rice. **R. 147,** 99
Emulsionspolymerisation, Maron, Fischer u. a. **R. 147,** 176
— v. Styrol, Kinetik, Bartholomé, Gerrens u. a. **T. 147,** 162
Emulsions-Teilchen, Gleichung für die Größenverteilung, Schwarz u. Bezemer. **O. 146,** 139
—, Gleichung für die Größenverteilung, Bezemer u. Schwarz. **O. 146,** 145
Endgruppen, Bestimmung mit Phenylisothiocyanat, Schramm, Schneider u. a. **R. 147,** 105
Entsalzung, elektrolytische, Blamey u. Yadley. **R. 147,** 114
Enzym-Synthese, Straub, Ullmann u. a. **R. 147,** 98

Epoxyester als Plastikatore für polymere Vinylchloride, Witnauer, Knight u. a. **R. 147,** 177
Ergänzung der Diskussion, Bezemer u. Schwarz. **R. 147,** 180
Euglene, Färbestudien, Diskus. **R. 147,** 96
Euglobulin, Aufhebung der koagulierten Wirkungen von ultraviolettem Licht und von Röntgenstrahlen, Erdmann. **R. 147,** 96

Fallkugelviskosimeter, Weber. **O. 147,** 14
Färben von synthetischen Fasern, Würz. **R. 147,** 120
Färberei- und textilchem. Untersuchungen, Heermann-Agster. **B. 147,** 166
Farbige Nebel, Erzeugung, Stoltzenberg. **T. 147,** 84
Fasereigenschaften, Einfriertemperatur, Brown. **R. 147,** 119
Fasern, Bestimmung der relativen Angreifbarkeit, Lemiszka u. Whitwell. **R. 147,** 117
Faserbündel, dielektrische Eigenschaften, Hearle. **R. 147,** 178
Feder-Keratin-freie Aminogruppe, Woodin. **R. 147,** 105
Feinstaub, Koagulation, Walkenhorst. **T. 147,** 159
Ferroelektrika, Sachse. **B. 147,** 166
Festkörperphysik, Arbeitstagung. **B. 147,** 89
Fettsäuren, Synthese, Bergmann u. Ish-Shalom. **R. 147,** 95
Feuerverzinken, Bablick, Götzel u. a. **R. 147,** 125
Fibrinogen, Gerinnen, Bailey u. Bettelheim. **R. 147,** 103
—, immunologische Eigenschaften, Caspary. **R. 147,** 95
Filterpapier-Elektrophorese, elektronische Rechenmaschine für die Berechnung von Ergebnissen, Poulick u. Pinteric. **R. 147,** 112
Finely divided Solids as Emulsifiers, Mukerjee u. Srivastava. **O. 147,** 146
Flammenphotometer, Kolorimeter und Spektrometer, Betriebserfahrungen, Zoellner. **R. 147,** 177
Flammsicher-Ausrüstung, Gottlieb. **R. 147,** 179
Flavin-Nukleotide und Flavin-Proteine, Huennekens. **R. 147,** 104
Fließkurve, Eigenschaften, Schurz. **O. 147,** 57
Fließvorgänge an hochkonsistenten Stoffen, Messung stationärer —, Peter u. Brandau. **O. 147,** 6
Formsand, Messung der Plastizität, Spiegel. **R. 147,** 125

Galvanotechnik, Materialprüfung, Elze. **R. 147,** 124
Gasadsorption an heterogenen Oberflächen, Hepler. **R. 147,** 170
Gele, Einfluß des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit der —, Buzágh. **O. 146,** 133
Gele, Kristallisation von Flüssigkeiten in begrenzt quellbaren —, Kanig. **W. K. 147,** 77
Gele, Membrane mizellarer Struktur, Thiele u. Andersen. **R. 147,** 102
Gelatinierung, Mechanismus, Bourgoin u. Joly. **R. 146,** 121
Gießmassen, feinkeramische, Harkort u. Herrmann. **R. 147,** 123
Gitterfehler, Mott. **B. 147,** 163
Gittermodellberechnung, Krigbaum. **R. 147,** 167
Glänzungsvorgang, Chemie, Schmid. **R. 147,** 126
Glas, Gleichgewichtszustände in flüssigem —, Dietzel u. Flörke. **R. 147,** 121
—, Läuterung, Widtmann. **R. 147,** 180
—, Temperatureinfluß auf die optischen Konstanten, Neuroth. **R. 147,** 121
Glasigkeit im System $Na_2O$ — $SoO_2$, Dietzel u. Wickert. **R. 147,** 123
Glasrohstoffgemenge, Entmischung, Stange u. Schelinski. **R. 147,** 122
Gleitflächen, Konstruktion von —, Jung. **O. 147,** 46
$\gamma$-Globulin, Fraktionierung von Antikörpern, Isliker u. Antoniades. **R. 147,** 105
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. **B. 147,** 89
Grenzflächenenergie, Bedeutung für die Gestaltung der Zelle, v. Weihe. **R. 147,** 97
Gummi und Kunststoffe, Späth. **B. 147,** 166
Gußeisen, Oberflächenspannung des mit Cer behandelten —, Gautschi u. Marincek. **R. 147,** 125

Hämolympheproteine, elektrophoretische Untersuchungen, Krieg. **R. 147,** 95
Hartporzellan, elastisch-plastisches Verhalten, Deeg **R. 147,** 124
Hefe, Zellfreimachung, Nossal u. Morton. **R. 147,** 120
Hefe-Ribonukleinsäure, Nukleotid-Folgen, Cohn u. Markham. **R. 147,** 104
Hefe-Triosephosphatase-Dehydrogenase, Halsey u. Neurath. **R. 147,** 95
Hefezelle, Benzimidazol-Eindringung, Slommski. **R. 147,** 97
Hochfrequenz-Leitfähigkeit, Shirai u. Tamamushi. **R. 147,** 173
Hochmolekulare Stoffe, Thermodiffusion in Lösungen, Langhammer. **O. 146,** 44
Hochpolymere, osmotische Messungen, Patat. **T. 147,** 161
—, Physik, Stuart. **B. 147,** 166
—, Untersuchungen durch radioaktive Methoden, Sugai u. Furuichi. **R. 147,** 166
Hochvakuum-Elektronenröhren, Bd. 1: Physik. Grundlagen, Rothe. **B. 147,** 162
van't Hoffsche Reaktionsisobaren, Mauser. **R. 147,** 166
Hyaluron-Säure, doppelbrechende Fasern, Silvén u. Ambrose. **R. 147,** 106

Imino-diessigsäure, Alkyl-Derivate, Stein, Gregor u. a. **R. 147,** 95
Insulin, Bindung von Zink und Kobalt, Cunningham, Fischer u. a. **R. 147,** 103
—, Molekulargewicht, Rees u. Singer. **R. 147,** 103
—, Papierchromatographie, Light u. Simpson. **R. 147,** 113
Insulinultrafiltrate, papierchromatographische Aminosäurebestimmung, Lasch u. Schneider. **R. 147,** 105
Integraltafeln zur Quantenchemie, Preuß. **B. 147,** 166
Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie. **B. 147,** 166
Ionenaustausch-Chromatographie, zur Bestimmung von Aminosäuren, Eastoe. **R. 147,** 111
Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe, Grießbach u. Richter. **O. 146,** 107
Ionenkettenpolymerisationen, Hamann. **T. 147,** 162
Les Ions en Solution. I., II. Audubert. **B. 147,** 164

Jahresbericht der Biochemie. **B. 147,** 91

Kaltnebelverfahren, Grundlagen, Gerneck. **T. 147,** 159, 160
Kaninchen-Antikörper, Humphrey u. Porter. **R. 147,** 95

Kanzerogene Stoffe, Filterung, Albrecht. **T. 147,** 86
Kaolin- und Bentonitaufschlämmungen, Einfluß synthetischer heteropolarer linearer Kolloide, Bergmann u. Fiedler. **R. 147,** 120
Katalase, Bestrahlung, Dale u. Russell. **R. 147,** 104
—, Fortschritte, Frankenburg, Komarewsky u. a. **B. 147,** 164
Katalyse-Wasserstoffperoxyd-System, Beers, jr. u. Sizer. **R. 147,** 168
Kationen-Polymerisation, Chemismus, Plesch. **T. 147,** 162
Kautschuk, Kristallisation, Gent. **R. 147,** 116
—, Mechanismus der Mastizierung, Imoto u. Kiriyama. **R. 147,** 106
—, oxydat. und nichtoxydat. thermischer Abbau, Amerongen, van. **R. 147,** 116
Kautschuk/Füllstoff, Lehl. **R. 147,** 177
Kautschuk-Sorten, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Latex und der Eigenschaften, Liponski u. d'Auzac. **R. 147,** 116
Kautschuk-Vulkanisate, Buckley u. Robison. **R. 147,** 177
Kautschuk-Vulkanisate, Temperaturabhängigkeit statischer und dynamischer Verformungseigenschaften, Ecker. **R. 147,** 115, 178
Keramische Massen, Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit auf die Struktur, Haase u. Petermann. **R. 147,** 122
Ketten-Makromoleküle, Sadron. **R. 147,** 175
Kettenüberträger, Wirkungsmechanismus, Breitenbach. **T. 147,** 162
Kieselsäuren, Löslichkeit u. Lösungsgleichgewicht, Stöber. **O. 147,** 131
Koagulationszeit und Elektrolytkonzentration, Gleichung zwischen —, Bhattacharya, Kumar u. a. **R. 147,** 172
Kohlenstoff, Struktur, Hofer, Sterling. **R. 147,** 169
Kohlenwasserstoffe, polymere, Natta, Pino u. a. **R. 147,** 108
Kollagen, Polypeptidketten-Konfiguration, Cowan, McGavin u. a. **R. 147,** 104
—, reversibler Phasenübergang erster Ordnung, Garret u. Flory. **R. 147,** 106
— und -Gelatine, Säugetier- —, Aminosäuren-Zusammensetzung, Eastoe. **R. 147,** 106
Kolloide Kieselsäure, Brown, Langston u. a. **R. 147,** 180
Kolloidchemie, Lehrbuch, Jirgensons u. Straumanis. **B. 147,** 89
Kolloidchemisches Praktikum, Sauer. **B. 147,** 89
Kolloidelektrolytlösungen, Deutung, Hutchinson, Inaba u. a. **R. 147,** 101
Kolloidwissenschaft, Hauser. **R. 147,** 93
Kolloide Systeme, sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase —, Schoon. **O. 146,** 75
Kondensationskernzähler, Holl u. Mühleisen. **R. 147,** 100
—, kontinuierl., Mühleisen. **T. 147,** 158
Kondensationsnebel, äquidispers., Lassen. **T. 147,** 156, 157
Konfigurations-Verzweigungs-Kette, Sakurai. **R. 147,** 173
Kontinentales Aerosol, Chloridteilchen, Rau. **R. 147,** 100
Konzentrometer-Prinzip, Goetz. **T. 147,** 85, 157, 158
Korrosion, Fischer. **R. 147,** 125
Korrosionsforschung, Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung, Feitknecht. **R. 147,** 126
Kraftstoffe, emulgierte, Cornet u. Nero. **R. 147,** 127
Kreispapierchromatographie, Ganguli. **R. 147,** 112
Kristallkeimbildung, Kinetik der —, Rastogi. **R. 147,** 94
Kristallwachstum löslicher Metallsalze, Packter. **R. 147,** 171
Kunststoff-Schule, Wegweiser, Rau. **B. 147,** 165

Labgerinnung, Methode zur direkten Bestimmung der Geschwindigkeit, Nitschmann u. Bohren. **R. 147,** 112
Laboratoriumsarbeit, bakteriologische, Einführung, Brandenburg. **B. 147,** 165
Latex, synthetisch, Maron u. Fok. **R. 147,** 175
Laufende Arbeiten s. Institutes in Mainz, Klumb. **T. 147,** 84
Leucin, Isoleucin und Phenylalanin, quantitative Bestimmung, Lissitzki u. Laurent. **R. 147,** 113
Lichtstreuung, molekulare Theorie, Fixman. **R. 147,** 93
— bei Gamma-Globulinen, Heide. **O. 146,** 52
Luftsterilisierung, Humphrey, Gaden u. a. **R. 147,** 100
Luftverunreinigungen, Klumb. **T. 147,** 86
—, Kontrolle. **R. 147,** 100
Lysozym, chromatograph. und immunochemische Untersuchungen, Goncales, Molinari u. a. **R. 147,** 173

Mahlpulver, Rosin-Rammlersche Verteilung der Korngrößen, Brenner u. Vidmajer. **R. 147,** 125
Makromoleküle, Bestimmg. d. Gestalt nach der Röntgenkleinwinkelmethode, Kratky. **T. 147,** 161
Maskentechnik, Fortschritte, Stoltzenberg. **T. 147,** 86
Mastizierung, Ayrey, Moore u. a. **R. 147,** 178
Mechanik der Kontinua, Hamel-Szabó. **B. 147,** 166
Medizinische Nebel u. Vernebler, meßtechn. Probleme, Dirnagl. **T. 147,** 157
Membranelektroden, Sensibilisierung, Differenzierung von Alkaloiden, Mach. **W. K. 147,** 81
Membranpotentiale an Actomyosinmembranen, Richter u. Bonhoeffer. **R. 147,** 99
Meromyosin, Depolymerisation durch Harnstoff, Szent-Györgyi u. Borbiro. **R. 147,** 106
Metall-Chelat-Verbindungen, Manyak, Murphy u. a. **R. 147,** 167
Metall-Enzyme, Modell, Williams. **R. 147,** 174
Metallfolien, Leitfähigkeitsmessungen, Keil. **R. 147,** 126
Metallklebverbindungen, Pleines. **R. 147,** 125
Metalloberfläche, Elektronenmikroskop und die geglänzte —, Brüche u. Poppa. **R. 147,** 124
Methacrylsäurelösungen, Polymerisation durch Röntgenstrahlen, Fox u. Alexander. **R. 147,** 109
Methylsilikonöle, Chrzczonowicz, Lasocki u. a. **R. 147,** 127
Mikroskopie, Bezeichnungsweise, Baker. **R. 147,** 110
Mikroviskosimeter, Freund u. Vámos. **R. 147,** 177
Mischoxalat-Kontakte, Langenbeck, Dreyer u. a. **R. 147,** 172
Mizellbildungswärmen, Hutchinson u. Winslow. **R. 147,** 172
Modell der Genwirkungen, Kühn. **R. 147,** 96
Molekulargewichtsverteilung, Small. **R. 147,** 176
Molekülstruktur u. innere Rotation, Mizushima. **B. 147,** 163
Molekülverzweigung, Übertragungskonstante v. Polystyrol u. Polymethacrylat, Schulz, Henrici u. a. **T. 147,** 162

Molgewichte v. polymolekularen Stoffen, Schulz. **T. 147,** 161
Molgewichtsbestimmung bei höheren Temperaturen, Duch u. Küchler. **T. 147,** 161
Molgewichtsverteilung durch Lösungsfraktionierung, Fuchs. **T. 147,** 161
Molkenproteine, Einfluß verdünnter $H_2O_2$-Lösung, Lück u. Joubert. **R. 147,** 105
Molybdändisulfid, Schmierung und Oberflächenbehandlung, Weiß. **R. 147,** 127
Mucopolysaccharidsäuren, Anfärbung auf Papier, Gibian u. Barrollier. **R. 147,** 113
Myosin, Aggregation, Spieer u. Weise. **R. 147,** 107

Natriumalkylsulfate, oberflächenaktive und dielektrische Eigenschaften, Wemelle. **R. 147,** 102
Natriumdodecylsulfat, Struktur der Mizellen, Kushner u. Hubbard. **R. 147,** 102
Natriumlaurylsulfatlösungen, Beweglichkeit der $Na^+$-Komponente, Mysels u. Dulin. **R. 147,** 101
Natronlaugen, wechselnder Gehalt der — an NaOH-Hydraten, Ausbildung verschiedenartiger Röntgendiagramme von Natronzellulosen, Bartunek. **O. 146,** 35
Naturkautschuk, Scheele u. Lorenz. **R. 147,** 178
—, Reaktionsmechanismus der Vulkanisation, durch Thiuramdisulfide, Bielstein u. Scheele. **W. K. 147,** 152
—, Vulkanisation, Lorenz u. Scheele. **R. 147,** 115
—, Vulkanisation durch Verbindungen der Thiuramreihe, Scheele. **O. 146,** 14
Natürlich.-Radioakt.-Aerosol, Untersuchungen, Büker-Kohlhörster. **T. 147,** 87
Nebel, künstl., in der Human- u. Veterinärmedizin, Brachmann. **T. 147,** 159, 160
Neopren, Fließverhalten, Maron u. Levy. **R. 147,** 115
Nivellierungs-Polymerisationsgrad, Battista, Coppick u. a. **R. 147,** 178
Nomenklatur auf dem Gebiete der organischen Chemie, Richter. **R. 147,** 95
Nuclear and Radiochemistry, Friedlander u. Kennedy. **B. 147,** 92
Nukleinsäure, Abbau, neue Lösungsmittelsysteme für die Papierchromatographie, Kirby. **R. 147,** 113
Nukleolus, Einbau u. Ausbau von $^{32}P$, Hämmerling u. Stich. **R. 147,** 168
Nukleoproteine, Untersuchungen, Lipshitz und Chargaff. **R. 147,** 174
Nukleinsäure, Infektiosität der — aus Tabakmosaikvirus, Gierer u. Schramm. **R. 147,** 168
Nylon, Untersuchungen über den Färbevorgang, Säurefarbstoffe, Atherton, Downey u. a. **R. 147,** 119

Oberflächen, Eigenschaften mechanisch bearbeiteter metallischer —, Krause. **R. 147,** 125
—, metallische, Wiegand. **R. 147,** 126
—, Untersuchung nach der Methode v. Brunauer, Emmett u. Teller, Royen, Orth u. a. **R. 147,** 169
Oberflächenbehandlung in der Elektroindustrie, Leich. **R. 147,** 124
Oberflächenprüftechnik, Barts u. Berger. **R. 147,** 169
Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, Viskosität, Mitra u. Chakravarty. **R. 147,** 94
—, Temperaturabhängigkeit, Mitra u. Sanyal. **R. 147,** 94
Ordnungsvorgänge bei Symplexen, Thiele u. Langmaack. **R. 147,** 102
Organische Strukturen, Bestimmung, Braude u. Nachod. **B. 147,** 88
Organopolysiloxane, Einfluß der Bestrahlung, Warrick. **R. 147,** 116
Ovalbumin, Denaturierung, Harrington. **R. 147,** 105

Papierchromatogramme, Aufzeichnung der Extinktionskurven, Grubhofer. **R. 147,** 111
Papierchromatographie, Messung der Absorptions-Spektren, Eger. **R. 147,** 111
Papier-Elektrochromatographie, Wood. **R. 147,** 93
Papierelektrophorese, Markham. **R. 147,** 168
Papierindustrie, Forderung der modernen —, Ton-Rohmaterialien, Albert. **R. 147,** 123
Parathyroid-Hormone, Ultrafiltration, Davies u. Gordon. **R. 147,** 97
Peptisierbarkeit der Gele, Einfluß des Gefrierens, Buzágh. **O. 146,** 133
Perfluoroctanonsäure beim Studium der Adhäsion, Shepard u. Ryan. **R. 147,** 167
Permselektive Membranen, biionische Potentiale, Fray u. Sollner. **R. 147,** 98
Pflanzenschutz, Verneblung, Behlen. **T. 147,** 159
Pflanzensubstanz, Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein, Lehmann u. Nieschalk. **R. 147,** 113
Pharmacological and Chemical Synonyms, Marler. **B. 147,** 166
Pharmazeutische Chemie, Winterfeld. **B. 147,** 91
Physics of Fibers, Woods. **B. 147,** 93
Physikalische Chemie des „smog", Goetz. **T. 147,** 85
Physikal.-chem. Rechnen in Wissenschaft u. Technik, Fromherz. **B. 147,** 166
Physikalische Genese der Silikose, Lorenz. **T. 147,** 86
Plasma-Elektrophorese, Scheiffarth, Berg u. a. **R. 147,** 113
Plasmaproteine, Anwendung phys.-chem. Methoden, Schultze. **T. 147,** 161
Plasma-Proteine, Markierung mit radioaktivem Jod, McFarlane. **R. 147,** 104
Plasmalemma von Amoeba proteus, der Schichtenbau, Lehmann, Manni u. a. **R. 147,** 96
Polyamide, einfache Methode zur Unterscheidung, Stühlen u. Horn. **R. 147,** 176
Polyamidfasern, Diffusionsmessungen, Luck. **R. 147,** 119
—, zwischenmolekulare Anziehungskräfte, Parisot. **R. 147,** 119
Polyampholyte verschiedener Ladungsverteilung, Stutz u. Deuel. **R. 147,** 100
Polyäthensulfonsäuren, Dialer u. Kerber. **R. 147,** 109
Polyäthylen, Hafteigenschaften, Rossmann. **R. 147,** 114
—, Kristallinität u. mech. Dämpfung, Hellwege, Kaiser u. a. **W. K. 147,** 155
Polyäthylenterephthalat, anomale Volumendilatation, Ueberreiter, Hohlweg u. a. **O. 147,** 82
Polybutadiene, Schmelzverhalten, Mandelkern, Tryon u. a. **R. 147,** 176
Polydispersität, Trübungstitrations-Methoden, Hengstenberg. **T. 147,** 161
Polyelektrolyte, Sedimentation, Goring u. Chepeswick. **R. 147,** 103
Polyelektrolytlösungen, Terayama. **R. 147,** 175
Polyelektrolyt-Lösungen, abnormale Brechung, Suzuki u. Matsuda. **R. 147,** 93
Polyester, Kristallisationsgeschwindigkeit, Takayanagy. **R. 147,** 176
Polyglykoläther, Feinstrukturprobleme, Rösch. **W. K. 147,** 79
Polyglykolätherlösungen, Hydratbildung, Rösch, **W. K. 147,** 78

Polyhexamethylenadipamid, Bildung von sphärolitischer Struktur, Barriault u. Grauholz. **R. 147,** 119
Polymere, isotaktisch, Natta. **R. 147,** 108
— Moleküle, Konfiguration, Krigbaum u. Carpenter. **R. 147,** 107
—, osmotischer Druck, Morawetz. **R. 147,** 175
—, Untersuchung der Wechselwirkung, Udy u. Ferry. **R. 147,** 175
—, Vernetzung, Charlesby u. Alexander. **R. 147,** 108
Polymerisation, Initiatorwirkung von Cumyloxy- und Sulfoxy-Radikalen, Orr u. Leverne-Williams. **R. 147,** 108
—, Kettenübertragung, Cadkary u. Kapur. **R. 147,** 110
—, radiochemisch, Chapiro, Magat u. a. **R. 147,** 107
—, radiochem., Bensasson u. Prevot. **R. 147,** 110
—, Photopolymerisation und radiochem. —, Medvedev. **R. 147,** 110
Polymerisationskinetik, Probleme, Patat. **O. 146,** 5
Polymerisations-Reaktionen, Kinetik, Melville. **T. 147,** 162
Polypeptide, Doty u. Yang. **R. 147,** 175
Polystyrollösungen, Gang des 2. Virialkoeffizienten, Schulz u. Marzolph. **R. 147,** 109
Polyuronsäure, Inversion der Doppelbrechung, Thiele u. Andersen. **R. 147,** 102
Polyvinylacetat-Stahl, System, Lasoski u. Krause. **R. 147,** 169
Porenmembrane, geladene, Schlögl u. Schödel. **R. 147,** 98
Portlandzement, Eigenschaften, Brandenburger, Esenwein u. a. **R. 147,** 180
Des précipités colloidaux, Audubert. **B. 147,** 92
Proteine, Beziehung zwischen Cystin-Gehalt, Molekular-Gewicht und UV-Empfindlichkeit, McLaren. **R. 147,** 106
—, Denaturierung, Stauff. **O. 146,** 48
—, elektrophoretische Beweglichkeit-Ionenstärke-Untersuchung, Saifer u. Corey. **R. 147,** 106
—, Nukleinsäuren, Fluoreszenzen, Shore u. Pardee. **R. 147,** 107
Protéines, Lévy. **B. 147,** 92
Protein-Synthese, Allfrey u. Mirsky. **R. 147,** 103
Protein-Zucker-Wechselwirkung, Ultrarot-Absorptionsspektren, Goulden. **R. 147,** 104
Prothrombin, Gewinnung einer Kohlenhydratfraktion, Miller u. Seegers. **R. 147,** 107
Protoplasma, Fließelastizität und Fadenziehvermögen, Pfeiffer. **O. 147,** 53
Protoplasmaviskosität erdbewohnender Pflanzen, Stalfelt. **R. 147,** 96
PVC-Weichmacher, Würstlin u. Klein. **R. 147,** 114

Quarzdialyse, Anionenbeeinflussung, Holzapfel. **R. 147,** 100
Quarzflotation mit kationischen Kollektoren, Gaudin u. Fuerstenau. **R. 147,** 128
Quellzemente, Kühl. **R. 147,** 121

Radikalische Polymerisation, Endgruppenuntersuchungen, Kern, Achon u. a. **T. 147,** 162
—, Aerosole, Herbst. **T. 147,** 160
Radioaktive Aerosole, Entwicklung elektrostatischer Präzipitoren, Bergstedt. **T. 147,** 87
— Aerosole, Gefahr einer „Pan-Verseuchung", Herbst. **T. 147,** 86
Reinaluminium, Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation, Haessner u. Lücke. **R. 147,** 126
Reinigungsmittel, synthetisches —, biochemisches Verhalten, Sawyer, Bogan u. a. **R. 147,** 180
— in Wasservorräten, Vaughn u. Falkenthal. **R. 147,** 180
Rh-Antikörper, Trennung vom kompletten und inkompletten —, Campbell, Sturgeon u. a. **R. 147,** 96
Rinder-Serumalbumin, Tanford u. Buzzell. **R. 147,** 174
Ringspaltdüsen-Zerstäubung, Pfaff-Grossmann. **T. 147,** 84
Rizinus-Samen, Protein und seine Viskosität, Joshi u. Varma. **R. 147,** 128
Röntgenhämolyse, Schutz, Flemming. **R. 147,** 95
Röntgenstrahlenbeugungsuntersuchungen, Franklin. **R. 147,** 168
Rostschutz-Spritzmetallisierungen, Reininger. **R. 147,** 124
Ruß-, Quarz- u. Kieselsäureaerosol, Einwirkg., Antweiler. **T. 147,** 160

α-Saponol, Markiewicz u. Bartkowicz. **R. 147,** 128
Saran-Aktivkohlen, Culver u. Heath. **R. 147,** 170
—, Heath u. Culver. **R. 147,** 171
Säure-Farbstoff in Gelatine, Pontius, Kaplan u. a. **R. 147,** 173
Schäume, Dervichian. **R. 147,** 101
Schmieröle, Frage des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens, Umstätter. **R. 147,** 127
Schnellanalyse, quantitative, Schleicher. **B. 147,** 92
Schwebestaub, meßtechn. Erfassg., Breuer. **T. 147,** 157
Sedimentation und Elektrophorese, Hermans. **R. 147,** 94
Sekundäre Teilchen als Bauprinzip der dispersen Phase kolloider Systeme, Schoon. **O. 146,** 75
Sekundärstreuung, Kraut u. Dandlike. **R. 147,** 93
Selen, Temperaturfähigkeit v. glasigem —, Orthmann u. Ueberreiter. **O. 147,** 129
Serologie, Schmidt. **B. 147,** 90
Serumalbumin, Assoziationsenergie, org. Anionen, Fredericq. **R. 147,** 105
Serum-Albumin, Eigen-Viskosität, Jirgenson. **R. 147,** 103
Serumalbuminpräparate, optische Drehung und Viskosität, Jirgensons. **R. 147,** 107
Serum-Lipoproteine des Menschen, Hack. **R. 147,** 168
Serumproteine, Elektrophoresezone, der —, Agargel, Giri. **R. 147,** 96
Silikatsuspensionen, viskosimetrische, Plötze, Rubin u. a. **O. 147,** 62
Silikone und ihre Anwendung, Weltzien u. Hauschild. **R. 147,** 179
Sinterwerkstoffe, Breidenfeld. **R. 147,** 125
Sorptionswärmen von Argon, Garden, Kington u. a. **R. 147,** 170
Spirogyra-Zellen, Einfluß von Neutralrot, Huber. **R. 147,** 97
Stäbchenförmige Teilchen, Diffusionsgradienten-Kurven und Achsenverhältnisse, Polson. **R. 147,** 113
Statistical Mechanics of Irreversible Change, Cox. **B. 147,** 165
Staub, Veränderungen, Landwehr. **T. 147,** 157
Staubbekämpfung mit Düsen im Bruchbau, Krüpe. **R. 147,** 172
Staubflecken, elektronenmikroskopische Auswertg., Seifert u. Günther. **T. 147,** 158
Staubgehalts-Meßgerät, elektrostatisch, Feifel u. Prochazka. **R. 147,** 172

Staubinhalation u. respiratorische Funktion, Worth. **T. 147,** 160
Staubmeßgerät, Stuke. **R. 147,** 113
Stokessches Gesetz, Gültigkeit in Suspensionen sphärischer Partikel, Dobry. **R. 147,** 99
Strömungsdoppelbrechung, Aufbau einer Apparatur, Leray. **R. 147,** 174
Strukturviskose Flüssigkeit, Reibungsgesetz, Giesekus. **O. 147,** 29
Styrol und p-Methoxystyrol, Mischpolymerisate, Melville u. Valentine. **R. 147,** 107
Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren, Bredereck, Bäder u. a. **R. 147,** 167

Tabakmosaikvirus, Reaktion mit Jod, Fraenkel-Conrat. **R. 147,** 103
Tabak-Mosaik-Virus, Reaktivierung, Hart. **R. 147,** 105
Tagungsbericht: 17. Hauptversammlung der Koll.-Ges. am 21. und 22. Oktober 1955, Erbring. **O. 146,** 1
—, Schwebstofftechnische Arbeitstagung, v. Eichborn. **T. 147,** 84
—, Aerosol-Kongreß v. 5.—7. Okt. 55, v. Eichborn. **T. 147,** 156
—, Diskussionstagung d. Deutschen Bunsengesellschaft f. phys. Chemie, v. 24.—26. Novemb. 1955, Ühlein. **T. 147,** 161
Teilchengrößenverteilung von Phosphoren, Bergin u. Böttler. **R. 147,** 172
Teilchenradius, Größenverteilung und spektrale Sichtweite, Volz. **T. 147,** 85.
Textilfaser, Aufnahme von Chlorwasserstoff, Larose. **R. 147,** 117
Textilfasern, Aufnahme von Chlorwasserstoff, Larose **R. 147,** 118
Thermische Zersetzung von Dolomit, Haul u. Raal. **R. 147,** 170
Thermodynamik einer Flüssigkeit im elektrostatischen Feld, Frank. **R. 147,** 93
Thioaminosäuren, katalytische Spaltung, Binkley u. Boyd. **R. 147,** 94
Titrations-Absorptiometer, Scott. **R. 147,** 112
Tonerdehydrat, Löslichkeit in verdünnter Natronlauge, Dachselt. **R. 147,** 122
Ton-Rohmaterialien, moderne Papierindustrie, Albert. **R. 147,** 123
Ton/Wasser, charakteristische Eigenschaften, Deeg. **R. 147,** 121
Tridymit und Cristobalit, Strukturanomalien, Flörke. **R. 147,** 122
Trifluorochloroäthylen, polymere, Nishioka u. Koyama. **R. 147,** 176
Tröpfchen, Drehapparatur zur Erzeugung, Rayner u. Haliburton. **R. 147,** 111
Tröpfchengrößen, Bestimmung, Nickels. **R. 147,** 101
Trübungsänderungen in Lösg. v. Bakterien, Meyer, Kuczynski u. a. **R. 147,** 167

Ultrahochfrequenz-Generatoren mit Trioden und Tetroden, Neiman. **B. 147,** 166
Ultraschallabbau langkettiger Moleküle, Sata u. Okuyama. **R. 147,** 110
Ultraschall-Raum-Aerosole, Esche. **T. 147,** 156
Unterflüssigkeits-Ringspaltdüsen - Vernebelung, Klumb. **T. 147,** 84

Verhandlungen der Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte. **B. 147,** 88
Vernebelung fungizider Pflanzenschutzwirkstoffe, Stobwasser. **T. 147,** 159
—, im Pflanzenschutz, Behlen. **T. 147,** 159
Vinylpolymerisation, therm. Auflösung, Saldick. **R. 147,** 175
Virus-Neutralisation durch spezifisches Antiserum, Cann u. Clark. **R. 147,** 97
Virus-Teilchenverteilung, elektronenmikroskopisch, Sharp u. Buckingham. **R. 147,** 104
Viscose, amperometrische Titration, Wronski. **R. 147,** 118
Viscose-Reifung, Wronski. **R. 147,** 118
Viscositätsindex- und Stockpunkt-Verbesserer, Koch. **R. 147,** 127
Viscositätsmessungen, absolute, v. Engelhardt u. Lübben. **O. 147,** 1
Vulkanisate, Identifizierung von Füllstoffen, Endter. **R. 147,** 115
Vulkanisation, Gemische aus Ruß und ungesättigten Polyestern, Sweitzer, Lyon u. a. **R. 147,** 115
—, Studien, Barton. **R. 147,** 178

Waschvermögen, Schnellmethode zur Bewertung mit Hilfe eines Ultraschallüberträgers, Sherill u. White. **R. 147,** 128
Wolle, Absorption und Desorption von Bromwasserstoffsäure, Olofsson. **R. 147,** 118
—, Bindung von Säuren, Olofsson. **R. 147,** 117
— und Nylon, Adsorption einiger dampfförmiger organischer Stoffe, Chipalkatti u. a. **R. 147,** 118

Z s. auch C.
Zählrohre und Szintillationszähler, Fünfer. **B. 147,** 92
Zell-Komponente, isoliert, Differential-Zentrifugierung, Anderson. **R. 147,** 111
Zellulose, Alkoholyse, Valley. **R. 147,** 118
—, neuere phys.-chem. Untersuchungen, Rånby, Immergut u. a. **R. 147,** 118
—, Reaktion, Steele u. Giddings. **R. 147,** 179
—, Säurehydrolyse und alkalische Reifung, Vergl. der Polymolekularität, Siegwart, Rebenfeld u. a. **R. 147,** 117
Zellulosegewebe, mechanische Eigenschaften, Steele u. Giddings. **R. 147,** 179
Zellulosematerialien, Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd, Alvsaker u. Turner. **R. 147,** 117
Zeta-Potential von Arsensulfid, elektrophoretische Messung, Ghosh u. Ray. **R. 147,** 98
—, Pyrex-Glaspulverpartikel, Ghosh. **R. 147,** 98
Zonen-Elektrophorese, Brattsten. **R. 147,** 113
Zwiebellaus, Wirkung von Stichen auf die Wasserpermeabilität der Epidermiszellen von Allium cepa., Marek u. Kloft. **R. 147,** 95

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

**Demnächst erscheint:**

# Allgemeine und angewandte Kolloidkunde

**Ein Standardwerk**

Von **Professor Dr. Erich Manegold**, Höxter i. Westf.

**Umfang:** etwa 2000 Seiten mit ca. 900 Abbildungen. **Vorbestellpreis DM 216,—** (gültig bis 31. 10. 1956)

Aus dem Inhalt:

## EINFÜHRUNG

### GESCHICHTLICHES · ALLGEMEINER ÜBERBLICK

Die räumliche Größe eines Objektes als Grundlage einer Stoffeinteilung.
Die beiden Wege in das kolloidkundliche Forschungsfeld.
Die benachbarten Forschungsfelder und die kolloidkundlichen Eigenarten.

### ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

Die Wechselwirkungskurve · Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe · Elektroaffinität und Elektropolarität · Lyoaffinität und Lyopolarität · Kapillarität · Adsorption an festen Ober- bzw. Grenzflächen.

## Allgemeine und angewandte KOLLOIDKUNDE

### DIE EINHEITEN

Materie, Hohlraum und Material.
Materie-, Material-, Hohlraum- und Begrenzungseinheiten.

### DIE SYSTEME

**Allgemeine Kennzeichnung der Systeme**
Was ist ein System? · Der Aufbau eines Systems · Verteilungs-, Häufungs- und Bindeverfahren · Verfahren zur Verbesserung der Systemeigenschaften.

**Korpuskularsysteme**
Allgemeine Grundlagen (Präparative Verfahren, Verteilungsbeständige und Verteilungsunbeständige Systeme · Aufbau von Modellsystemen).
Die Systemformen · Ausgewählte Systemformen (Aerosole, Nebel und Staub · Gaslyosole und flüssige Kugelschäume · Feststofflyosole und Suspensionen · Pulver, Verbände).

**Linearsysteme**
Allgemeine Grundlagen (Präparative Verfahren und Chemismus · Kettenmoleküle, Ketten und Fäden) · Die Systemformen · Ausgewählte Systemformen (Seifenlyosole und -lyogele · Oxydhydratlyosole und -lyogele · Gasxerosole und feste Kugelschäume · Feststoffxerosole und -xerosuspensionen).

**Planarsysteme**
Allgemeine Grundlagen (Adsorption an flüssigen Kapillarflächen, präparative Verfahren). Die Systemformen · Ausgewählte Systemformen (Tonmineralien, Siloxen, Polyederschaum, Emulsionen).

**Kapillarsysteme**
Allgemeine Kennzeichnung (Präparative Verfahren) · Allgemeine Kennzeichnung der Kapillarsysteme · Hohlraumstruktur und Durchlässigkeit · Stoffliche Natur und Durchlässigkeit · Einschlußverbindungen) · Die Systemformen · Ausgewählte Systeme (Der Kulturboden, Sandsteine, saftfrisches Holz) · Rauhigkeit (Allgemeine Grundlagen · Rauhigkeitsmodelle · Oberflächenvermessung · Auserwählte Grenzflächenvorgänge).

### SYSTEMZUSAMMENHÄNGE

**Zustandsänderungen**
Flockung · Auflösung · Gelierung · Schrumpfung · Quellung.

**Deck-, Binde-, Schmier- und Schutzschichten**
Deckschichten und Deckmittel · Bindeschichten, Kleb- und Bindemittel · Schmierfilme, Schmierschichten und Schmiermittel · Schutzfilme, Schutzschichten und Schutzhüllen gegen Verderb und Korrosion.

**Reinigungs-, Trenn- und Fraktionierverfahren**
Elektrokinetische Verfahren und elektrophoretische Analyse · Kapillarströmung und Kapillaranalyse · Osmose und Diffusionsanalyse · Dialyse und Durchdringungsanalyse · Filtration und Filtrationsanalyse · Elektroreinigungsverfahren und Elektrodurchdringungsanalyse · Reinigungsgeschwindigkeit der Filtration, Dialyse und Elektrolyse und ihrer Kombinationen · Sedimentation und Sedimentationsanalyse.

**STRASSENBAU, CHEMIE UND TECHNIK VERLAGSGESELLSCHAFT MBH**
**(17a) Heidelberg, Postschließfach 433**

**Wo fehlt eine?**

Wir liefern alle Marken gegen bequeme Monatsraten, Anzahlung schon ab **4.-** Postkarte genügt und Sie erhalten kostenlos unseren großen Schreibmaschinen-Ratgeber Nr 339 L

**NÖTHEL+CO·Göttingen**



**Einbanddecken**

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 146 und 147 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

**sind lieferbar**

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

**Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff**
Darmstadt · Holzhofallee 35



*Gesucht werden:*

**Kolloid-Zeitschrift**
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

**Kolloid-Beihefte**
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff**
Darmstadt · Holzhofallee 35



# Die Staublungenerkrankungen, Band 2

Herausgegeben von

**K. W. Jötten** Münster — **W. Klosterkötter** Münster — **G. Pfefferkorn** Münster

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 63)*

**XXXV, 424 Seiten mi 273 Abbildungen. 1954. Broschiert DM 40,—. Ganzleinen DM 43,—**

*Der Band enthält die Referate und Diskussionen der 2. Internationalen Staublungentagung des Staatsinstituts für Staublungenforschung beim Hygienischen Institut der Universität Münster i. W. vom 2.–4. November 1953*

**Inhalt:**

**A. Die Pathologie der Staublungen**

**B. Wirkung der verschiedenen Gewerbestaube im Tierexperiment**

**C. Grundlagenforschung**

**I. Chemische Forschung** (mit Beiträgen von H. Antweiler-Bonn, L. Holzapfel-Berlin, R. Jäger-Bad Homburg v. d. H., W. Lühning-Göttingen, L. Miller und W. Stöber-Göttingen, E. V. Smith und J. A. Waddams-Wolverhampton und K. Thomas und H. Stegemann-Göttingen)

**II. Physikalisch-mineralogische Forschung** (mit Beiträgen von G. Nagelschmidt-Sheffield, E. J. King-London und H. Seifert-Münster i. W.)

**III. Elektronenmikroskopische Untersuchungen** (mit Beiträgen von W. Kikuth-Düsseldorf, H. W. Schlipköter-Düsseldorf, G. Pfefferkorn-Münster und W. Walkenhorst-Bochum)

**D. Klinik**

I. Klinik und Röntgenologie der Staublungenerkrankungen
II. Verhütung der Staublunge
III. Behandlung der Staublungenerkrankungen

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT